11-19.049

I. D. BURSUC N. D. SULIȚANU

SOLIDUL.
Fenomene, teorii, aplicații

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Redactor: VIRGIL SPULBER

Coperta de ADRIAN C. IONESCU

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. D. BURSUC N. D. SULIȚANU

SOLIDUL.

Fenomene, teorii, aplicații

194938
B.C.U. - IASI

EDITURA ȘTIINȚIFICĂ
BUCUREȘTI, 1991

BCU IASI I CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Nr. 38106
BIBLIOTECA DE FIZICĂ
T. II 19 049

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ISBN 973-44-0037-1

PREFAȚĂ

Lucrarea de față constituie un mijloc în plus de documentare în domeniul fizicii corpului solid.

Ceea ce o deosebește de lucrările existente din acest domeniu este conținutul și modul de prezentare a problemelor respective.

„Solidul" cuprinde un studiu sistematic al proprietăților termice, electrice, magnetice, optice și de structură a stării cristaline masive și a straturilor subțiri.

Teoriile care urmăresc să explice fenomenele descrise sînt însoțite și de metodele experimentale folosite la verificarea rezultatelor respective. Nu sînt neglijate nici principalele tipuri de aplicații, în tehnică și știință, ale unor fenomene.

Avem toată încrederea că elevii, studenții, profesorii și inginerii, de specialități diferite, vor găsi totdeauna un răspuns, mai mult sau mai puțin complet, la problemele ce-i preocupă, consultînd această lucrare care a fost concepută în acest scop.

Autorii

BCU IAȘI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 1

STRUCTURA CRISTALINĂ

1.1. Stări de structură

Corpurile ale căror atomi sau molecule prezintă un aranjament spațial regulat se găsesc în stare cristalină și acestea sînt cele mai răspîndite în natură. Alte corpuri prezintă o distribuție dezordonată a atomilor sau moleculelor și acestea sînt corpurile necristaline (amorfe).

Corpurile amorfe nu posedă o structură cristalină cu ordine la lungă distanță. În acest sens, termenul amorf (necristalin) nu înseamnă o lipsă completă de structură, ci o structură caracterizată printr-un tip de ordine a particulelor constitutive, manifestată numai la scurtă distanță. Ordinea la scurtă distanță și absența ordinii la lungă distanță sînt caracteristici comune atît solidelor amorfe, cît și lichidelor, în contrast cu lipsa completă de ordine, caracteristică pentru starea gazoasă.

Deși ordinea la lungă distanță lipsește în solidele amorfe și în lichide, distribuția în spațiu a atomilor nu este în mod necesar complet întîmplătoare, ci gruparea atomilor vecini în jurul unui atom dat are anumite trăsături geometrice caracteristice și aceasta constituie ordinea la scurtă distanță.

Caracterizarea structurii stării amorfe se face prin două modele structurale: modelele microcristaline și modelele cu distribuție întîmplătoare continuă. Modelele microcristaline consideră că structura solidului amorf este o îmbinare de mici cristale cu diametre mai mici de 20 Å.

Modelele cu distribuție întîmplătoare, continuă, dimpotrivă nu presupun existența unei ordini cristaline la scară oricît de mică (în afara ordinii în care sînt implicați vecinii cei mai apropiați unui atom dat). Deși ambele modele reușesc să descrie, cel puțin calitativ, trăsăturile esențiale ale solidelor amorfe, datele experimentale de difracție a radiațiilor X indică o concordanță mai bună pentru modelele cu distribuție întîmplătoare continuă.

1.2. Rețeaua cristalină. Structura cristalină

Un aranjament periodic regulat de puncte în spațiu formează rețeaua care este de fapt o abstracție matematică. Prin atașarea unui grup de atomi — numit bază — fiecărui punct (nod) al rețelei se ajunge la structura cristalină. Așadar,

structura cristalină = rețea + bază de atomi.

Baza poate cuprinde unul sau mai mulți atomi (molecule în cazul substanțelor organice cristaline). În figura 1.1 sînt date exemple de rețea, bază și structură cristalină. Poziția unui nod din rețeaua cristalină față de nodurile imediat vecine se definește prin trei vectori : $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, care se numesc vectori fundamentali (vectori de translație sau vectori primitivi). În funcție de tipul rețelei cristaline, vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sînt orientați sub unghiurile : α_{12}, α_{23} și α_{31}, de mărimi diferite. Cînd dispunerea periodică a atomilor se face după o dreaptă, deci unidimensional, se definește șirul reticular (rețeaua unidimensională).

Aranjarea atomilor după două direcții definește planul reticular (rețeaua bidimensională), iar aranjarea tridimensională formează rețeaua cristalină propriu-zisă.

Elementul de rețea de cel mai mic volum, care cuprinde un singur nod al rețelei respective și baza atașată acestui nod, se numește celulă primitivă sau unitară.

În figura 1.2 sînt date trei tipuri de celule primitive plane (1, 2, 3) și o celulă neprimitivă plană (4). În cazul rețelei tridimensionale celulele primitive au forme diferite, în funcție de mărimea vectorilor fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ și de cea a unghiurilor α_{12}, α_{23}, α_{31}.

În figura 1.3 sînt reprezentate celulele primitive ale cristalului cubic cu fețe centrate (a) și a cristalului cubic cu volum centrat (b).

Poziția unui nod într-o rețea elementară este definită prin coordonatele atomice : x, y, z. Fiecare coordonată definită în acest mod reprezintă o fracțiune din mărimea vectorilor primitivi (fundamentali) $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ care au originea într-un vîrf al celulei primitive (fig. 1.4).

Baza (nodul origine) are coordonatele : 0 0 0. În celula cubică cu volum centrat, de exemplu, atomul central va avea coordonatele $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ (fig. 1.5). Dacă ne referim la o celulă cu fețe centrate atomii din centrul fețelor au coordonatele

$$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\ ;\quad \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\ ;\quad 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ .$$

De obicei în tabelele cu structuri cristaline se specifică mai întîi tipul de rețea și dimensiunea celulei elementare și apoi se dau valorile coordonatelor atomice x, y, z pentru fiecare dintre atomii celulei.

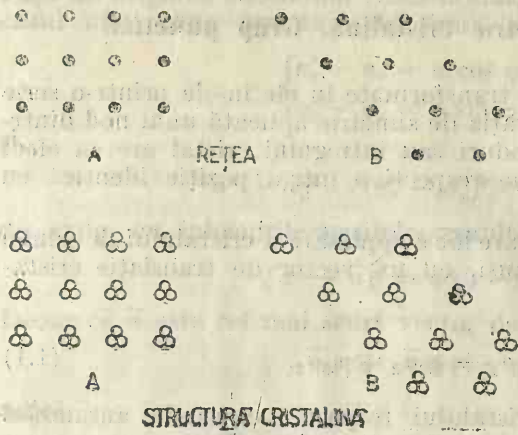


Fig. 1.1

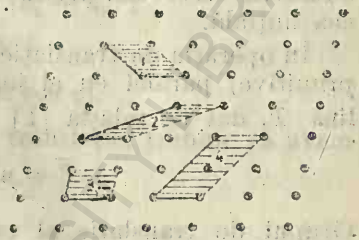
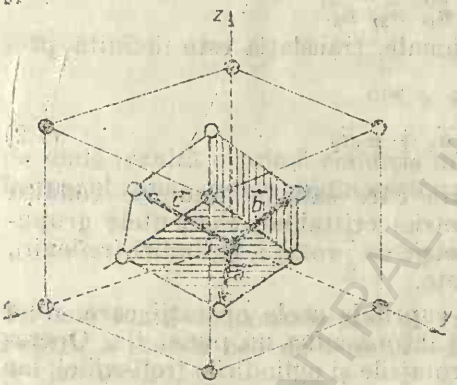


Fig. 1.2



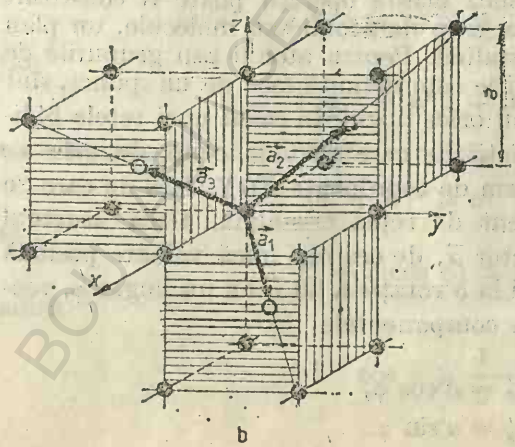


Fig. 1.3

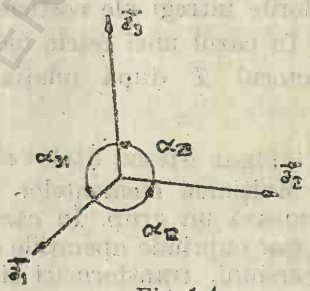


Fig. 1.4

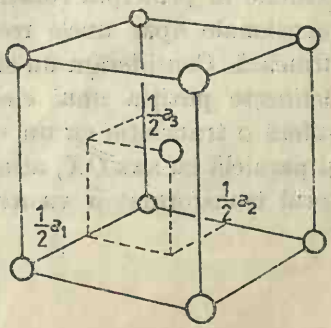


Fig. 1.5

BIBLIOTECA DE FIZICA
BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.3. Elemente de simetrie cristalină. Grup punctual

Rețelele cristaline pot fi transformate în ele însele printr-o serie de operații de simetrie. Operația de simetrie aplicată unui nod dintr-un cristal, unui grup de noduri sau întregului cristal are ca efect aducerea structurii cristaline respective într-o poziție identică cu cea inițială.

În operația de translație are loc o deplasare a cristalului (a celulei primitive) paralel cu el însuși, cu un vector de translație cristalină $\vec{T}$, dat de relația [1]

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3. \tag{1.1}$$

Grupul de translație al cristalului respectiv cuprinde ansamblul operațiilor de translație care rezultă din relația (1.1) pentru toate valorile întregi ale coeficienților n_1, n_2, n_3.

În cazul unei rețele bidimensionale, translația este definită prin vectorul $\vec{T}$ după relația

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \tag{1.2}$$

Mulțimea elementelor arbitrare care satisfac anumite condiții formează un grup. În cazul simetriei cristaline, elementele grupului vor cuprinde operațiile de simetrie ca : rotații, oglindiri (reflexii), inversiuni, transformări liniare etc.

Grupul punctual de simetrie cuprinde acele operații care, fiind aplicate unui sistem, se păstrează întotdeauna un punct fix. Operațiile de simetrie sînt în acest caz rotațiile și oglindirile (reflexiile), iar sistemul fizic căruia i se aplică aceste operații poate fi constituit dintr-un atom (moleculă), un grup de atomi sau molecule, un plan cristalin sau o structură cristalină. Pentru atomii sau grupurile de atomi compacte, a căror poziție este definită față de un punct, sînt posibile în principiu rotații cu orice unghi. În cazul unei rețele bidimensionale apar unele restricții de care ne vom ocupa în cele ce urmează. Considerăm un sistem de coordonate XOY, față de care se definește poziția unui element de rețea cristalină. Dacă sistemul suferă o translație cu un vector $\vec{a}$, de cea mai mică valoare posibilă și paralelă cu axa OX, atunci la o rotație a lui $\vec{a}$ cu un unghi φ, vectorul transformat $\vec{a}$ va avea componentele

$$\begin{cases} a'_x = a\cos\varphi, \\ a'_y = a\sin\varphi. \end{cases}$$

Față de originea sistemului transformat, pentru vectorul $\vec{a}' - \vec{a}$, în cazul unui grup punctual de simetrie, rezultă

$$\begin{cases} a'_x - a_x = a(\cos \varphi - 1), \\ a'_y - a_y = a \sin \varphi \end{cases}$$

și

$$[\vec{a}' - \vec{a}]^2 = (a'_x - a_x)^2 + (a'_y - a_y)^2,$$

de unde, cu înlocuirile posibile, rezultă

$$[\vec{a}' - \vec{a}]^2 = a^2(2 - 2 \cos \varphi).$$

Deoarece $\vec{a}$ este cel mai scurt vector de translație, trebuie să avem

$$[\vec{a}' - \vec{a}]^2 \geqslant a^2,$$

adică

$$(2 - 2 \cos \varphi) \geqslant 1$$

sau

$$\cos \varphi \leqslant \frac{1}{2},$$

de unde rezultă o primă condiție impusă la rotații pentru unghiul φ, în cazul unei rețele bidimensionale,

$$\frac{\pi}{2} \leqslant \varphi \leqslant \frac{5\pi}{3}. \tag{1.3}$$

Trebuie luată în considerație și valoarea $\varphi = 0$, deoarece $\vec{a}' = \vec{a}$. Pentru a stabili cea de-a doua condiție, considerăm suma $\vec{a}' + \vec{a}$ și vom avea

$$|\vec{a}' + \vec{a}|^2 = (a'_x + a_x)^2 + (a'_y + a_y)^2$$

sau

$$|\vec{a}' + \vec{a}|^2 = a^2(2 + 2 \cos \varphi),$$

care trebuie să îndeplinească condiția

$$|\vec{a}' + \vec{a}|^2 \geqslant a^2$$

sau

$$(2 + 2 \cos \varphi) \geqslant 1,$$

adică

$$\cos \varphi \geqslant \frac{1}{2}.$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această condiție este satisfăcută pentru valorile lui φ

$$-\frac{2\pi}{3} \leqslant \varphi \leqslant \frac{2\pi}{3}. \tag{1.4}$$

De asemenea, este posibilă și rotația pentru $\varphi = \pi$, fiindcă $\vec{a}' = -\vec{a}$. Cea de a treia condiție pentru φ la simetrie de rotație bidimensională se obține plecînd de la rotația cu un unghi $(-\varphi)$ a lui $\vec{a}$, de unde rezultă un vector $\vec{a}''$ cu componentele

$$\begin{cases} a_x'' = a\cos\varphi, \\ a_y'' = -a\sin\varphi. \end{cases}$$

Vectorul $\vec{a}' + \vec{a}''$ va avea componentele

$$\begin{cases} a_x' + a_x'' = 2a\cos\varphi, \\ a_y' + a_y'' = 0, \end{cases}$$

de unde se obține

$$|\vec{a}' + \vec{a}''|^2 = 4a^2\cos^2\varphi.$$

Relația este satisfăcută dacă

$$|\vec{a}' + \vec{a}''|^2 \geqslant a^2,$$

sau

$$4a^2\cos^2\varphi \geqslant a^2,$$

sau încă

$$4\cos^2\varphi \geqslant 1.$$

De aici rezultă pentru φ condițiile:

$$\begin{cases} -\frac{\pi}{3} \leqslant \varphi \leqslant \frac{\pi}{3}, \\ \frac{2\pi}{3} \leqslant \varphi \leqslant \frac{4\pi}{3}. \end{cases} \tag{1.5}$$

Deoarece $a_y' + a_y'' = 0$, rezultă că sînt permise și rotațiile

$$\varphi = \frac{\pi}{2} \text{ și } \varphi = \frac{3\pi}{2}.$$

Astfel, într-un grup punctual de simetrie, pentru o rețea bidimensională, sînt permise rotațiile pentru φ egal cu

$$0;\ \frac{\pi}{3};\ \frac{\pi}{2};\ \frac{2\pi}{3};\ \pi;\ \frac{4\pi}{3};\ \frac{3\pi}{2};\ \frac{5\pi}{3};\ \frac{5\pi}{2}.$$

BUCUREȘTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general pentru φ egal cu un multiplu întreg m de $\frac{2\pi}{n}$,

$$\varphi = m \cdot \frac{2\pi}{n} \quad (n = 1, 2, 3, 4, 6). \tag{1.6}$$

Se notează cu 1, 2, 3, 4 și 6, numărul suprapunerilor identice ale rețelei respective la o rotație de 360°. Existența unui plan de simetrie (oglindire) perpendicular pe axa OX care coincide cu o axă cristalografică se notează cu m. Un al doilea m indică existența altor plane de simetrie stabilite față de precedentele, dar nu identice cu ele. Pentru o rețea bidimensională nelimitată, cu cele două operații ale grupului punctual, rotația și oglindirea, se pot realiza maximum 10 combinații care se notează cu

$$1, 2, 1m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm. \tag{1.7}$$

Grupul punctual tridimensional. În cazul structurilor cristaline, tridimensionale, operațiile de simetrie (grupul punctual) se pot realiza cu ajutorul următoarelor elemente geometrice de simetrie:

a) Axa de simetrie este o direcție din cristal în jurul căreia rotind cu 2π radiani un cristal, el trece în timpul rotirii prin n poziții aparent identice cu cea de plecare. Spunem poziții aparent identice, deoarece este vorba numai de identitatea așezării geometrice a fețelor muchiilor etc., nu și de identitatea punctelor materiale. Numărul n este ordinul axei de simetrie și este întotdeauna un număr întreg ($n = 1, 2, 3, 4, 6$). Astfel, la o rotație de un unghi cu 2π radiani cristalul se suprapune o singură dată, iar axa respectivă se notează cu A^1 sau C_1 și se numește axă monogonală. Dacă la o rotație de 2π radiani, avem o suprapunere de două ori, axa se notează cu $A^2(C_2)$ și se numește binară — digonală — sau digiră. Cînd pentru o rotație cu 2π radiani avem o suprapunere de trei ori, axa se notează cu $A^3(C_3)$ și se numește ternară — trigonală — sau trigiră. Axele cuaternare se definesc pentru o rotație cu $\frac{2\pi}{4}$, se notează cu $A^4(C_4)$ și se mai numesc axe tetragonale sau axe tetragire. La o rotație de $\frac{2\pi}{6}$ se definește axa senară A^6 sau (C_6) axa hexagonală sau axa hexagiră.

În cazul sistemului cubic, formula de simetrie este: $3A^4\ 4A^3\ 6A^2$, adică trei axe tetragire, patru axe trigire și șase axe digire.

b) Centrul de simetrie este un punct față de care punctele cristalului aflate pe drepte care trec prin acest centru sînt simetrice unul față de celălalt. Deci operația de simetrie corespunzătoare cen-

trului de simetrie este inversiunea. Un cristal cu fețele opuse, paralele două cîte două, are centru de simetrie.

c) Axa de inversiune este direcția din cristal în jurul căreia printr-o rotație cu un unghi oarecare și printr-o inversiune față de centrul cristalului se obține o poziție identică. Axele de inversiune se notează cu A_i sau I_i. Orice axă de inversiune cuprinde și un centru de inversiune C. Axele de inversiune pot fi de ordinul 1, 2, 3, 4 și 6 (A_{i_1}, A_{i_2}, A_{i_3}, A_{i_4}, A_{i_6}). În cazul unor transformări mai complexe, cum ar fi o rotație în jurul unei axe și o reflexie într-un plan perpendicular la această axă, se definesc axele de simetrie complexă, denumite giroide.

d) Planul de simetrie este acel plan care împarte cristalul în două părți egale, încît o jumătate constituie imaginea celeilalte în planul de simetrie respectiv. Planele de simetrie care conțin o axă de simetrie verticală sînt notate cu P. Planele de simetrie perpendiculare pe axele de simetrie verticale sînt plane orizontale și sînt notate cu π. În structura cristalină se definesc și plane de simetrie diagonale. Pentru fiecare structură cristalină există un număr minim de elemente de simetrie care rezultă din următoarele reguli:

— intersecția a două plane de simetrie este întotdeauna o axă de simetrie;

— prin intersecția a două axe de simetrie de același ordin trece o a treia axă de simetrie;

— un centru de inversie C și o axă de simetrie de orice ordin determină existența unui plan de simetrie π, care conține și centrul C;

— un centru de inversie C și un plan de simetrie determină existența unei axe de simetrie care trece prin C și este perpendiculară pe un plan P;

— o axă de simetrie și un plan de simetrie (perpendicular pe axă) determină existența unui centru de inversie C;

— existența unui plan de simetrie care conține o axă de simetrie de orice ordin, determină prezența unor plane de simetrie care trec prin axa de simetrie menționată.

Direcțiile din cristal care nu se repetă se numesc direcții unice, iar cele față de care elementele de simetrie ale cristalului se repetă de mai multe ori sînt denumite direcții simetrice egale. Prin combinațiile posibile între elementele grupului punctual spațial (tridimensional) se obțin 32 grupuri spațiale, care definesc celule cristaline elementare. Prin împachetarea acestor elemente se formează întregul cristal. Pentru aceste grupuri punctuale se folosește notația Schönflies (S) și notația internațională (I) (Hermann-Mauguin) [2]. În prima notație se folosesc rotațiile proprii și reflexia, iar inversia se realizează printr-o rotație de un unghi π și o reflexie față de un plan perpendicular pe axa de rotație. În notația internațională se

folosesc rotațiile proprii și inversia. Reflexia apare ca o rotație de un unghi π în jurul unei axe perpendiculare pe planul de reflexie și urmată apoi de o inversiune. Dacă ne referim la legătura dintre sistemele cristaline și cele 32 grupuri punctuale spațiale, în notația internațională, avem :

1) sistemul triclinic : $1, \bar{1}$;
2) sistemul monoclinic : 2, m, $2/m$;
3) sistemul ortorombic : 222, $2mm$, mmm ;
4) sistemul trigonal : $3, \bar{3}$, 32, $3m$, $\bar{3}m$;
5) sistemul tetragonal : 4, $\bar{4}$, 42, $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/m$, $4mmm$;
6) sistemul hexagonal : 6, $\bar{6}$, 622, $6mm$, $62m$, $6/m$, $6/mmm$;
7) sistemul cubic : 23, 432, $43m$, $m3$, $m3m$.

Cifrele reprezintă axele de simetrie la rotația de ordinul respectiv, cifrele barate reprezintă axele respective de inversie, iar m reprezintă un plan de simetrie ce conține axa respectivă de simetrie. În același mod notația mm și mmm exprimă existența a 2 plane și, respectiv, 3 plane de simetrie la oglindire. Raportul $4/m$, de exemplu, exprimă existența unei axe de simetrie la rotație de ordinul 4, perpendiculară pe un plan de simetrie de oglindire.

1.4. Rețele Bravais

O rețea unidimensională cu noduri echidistante la care se atașează o bază reprezintă repetare periodică a unei celule elementare, care se numește celulă Bravais sau rețea Bravais. Celula Bravais este o unitate cristalină, care, repetată, dezvoltă întreg cristalul și care poate fi primitivă sau neprimitivă. Celulele Bravais (convenționale) au forme diferite, astfel alese ca prin împachetarea lor să umple întregul cristal.

În cazul rețelei bidimensionale, deoarece vectorii $\vec{a}_1$ și $\vec{a}_2$ și unghiul α_{12} dintre ei pot lua valori nelimitate, ar rezulta un număr nelimitat de celule de acest tip.

Din grupul punctual de simetrie aplicat nodurilor rețelei bidimensionale, cu condiția de a se obține rețele infinite, rezultă numai cinci posibilități distincte, adică cinci tipuri de rețele Bravais bidimensionale.

1. *Rețeaua oblică* este cea mai generală rețea Bravais bidimensională care are ca celulă elementară un paralelogram : $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ și $\alpha_{12} \neq 90°$. Ca elemente de simetrie avem translația discretă și o axă de rotație de ordinul doi (2).

2. *Rețeaua pătratică* are ca celulă elementară un pătrat cu $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ și $\alpha_{12} = 90°$ și două axe de simetrie (reflexie) de ordinul patru : $4mm$.

3. *Rețeaua dreptunghiulară* are ca celulă elementară un dreptunghi cu $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ și $\alpha_{12} = 90°$. Posedă o axă de ordinul doi de simetrie și de oglindire : 2 *mm*.

4. *Rețeaua rombică* sau *rectangulară centrată* cu $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ și $\alpha_{12} = 90°$ prezintă pe lîngă elementele de simetrie ale rețelei oblice două axe de simetrie (reflexie) : 2 *mm*.

5. *Rețeaua hexagonală* are $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ și $\alpha_{12} = 60°$, iar ca elemente de simetrie (grup punctual) în jurul nodurilor avem : 6 *mm*.

Prin adăugarea de noduri în poziții convenabil alese se trece de la un tip de rețea la altul. Rețelele bidimensionale Bravais sînt caracterizate prin următoarele mărimi :

— constantele rețelei : $|\vec{a}_1|$ și $|\vec{a}_2|$;

— aria celulei elementare : $S_0 = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$;

— numărul atomilor pe celula elementară : un atom la toate tipurile ;

— densitatea de atomi : $\rho_s = \frac{1}{S_0}$;

— numărul vecinilor de ordinul întîi : la rețelele oblice, rombice și dreptunghiulare sînt doi atomi ; la cea pătratică există patru atomi, iar la cea hexagonală, 6 atomi.

Rețele Bravais tridimensionale. Cu cele cinci tipuri de rețele Bravais bidimensionale se pot construi o serie de rețele tridimensionale prin deplasări discrete după cele trei direcții cu vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$. Vectorii de poziție ale nodurilor rețelei sînt dați de (I.1), care se scrie sub forma

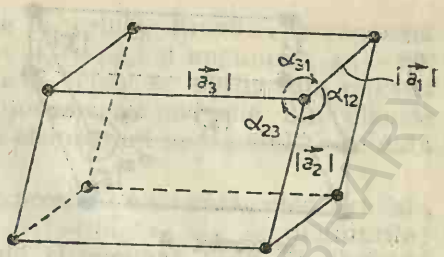
$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

(n_i = număr întreg).

În acest caz celula elementară (convențională) sau celula Bravais tridimensională este poliedrul de volum minim cu care se poate construi prin translație întregul edificiu cristalin. Acest poliedru poate fi o celulă primitivă sau nu. Grupul punctual pentru rețelele spațiale cuprinde rotații, reflexii, inversii și combinațiile acestora. Se definesc 14 tipuri de rețele dintre care 7 tipuri sînt primitive și acestea formează cele 7 sisteme cristaline sau cele 7 singonii.

1. *Sistemul triclinic.* Prezintă o celulă elementară primitivă (P) cu trei axe de lungimi neegale și unghiuri neegale : $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31} \neq 90°$. Rețeaua triclinică se poate construi plecînd de la rețeaua plană oblică prin suprapunere, astfel ca nodurile din planele succesive să nu fie pe aceeași verticală. În figura 1.6 este prezentată celula primitivă triclinică (P).

2. *Sistemul monoclinic.* În acest sistem se întîlnește o rețea monoclinică simplă cu celulă primitivă și o rețea monoclinică cu volum centrat. Celula monoclinică primitivă (P) are axele: $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și unghiurile $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$. Rețeaua monoclinică se poate construi folosindu-se rețeaua plană oblică. La rețeaua monoclinică simplă nodurile din planele succesive se află pe aceeași verticală. Cele două tipuri de celule elementare monoclinice sînt date în figura 1.7.



TRICLINIC P

Fig. 1.6

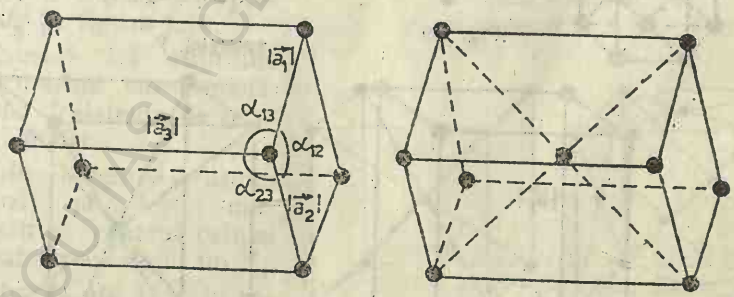
3. *Sistemul ortorombic* (*ortogonal sau rombic*). Acest sistem cuprinde patru tipuri de rețele Bravais:

a) celula (rețeaua) ortorombică, primitivă (simplă) se obține din celula dreptunghiulară plană, cu nodurile din planele succesive pe aceeași verticală; în acest caz, $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$;

b) celula ortorombică cu volum centrat (*I*) se obține tot din celula dreptunghiulară plană, dar nodurile dintr-un plan se găsesc deasupra centrelor dreptunghiurilor din planul precedent;

c) celula ortorombică cu baze centrate (*C*) se construiește plecînd de la rețeaua plană, rombică, astfel ca nodurile din planele succesive să fie pe verticală;

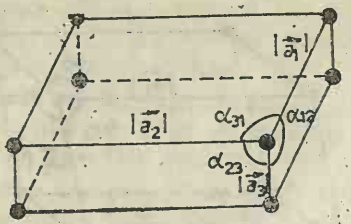
d) celula ortorombică cu fețe centrate (*F*) se obține din celula plană rombică, astfel încît nodurile se suprapun numai pentru planele de ordin par sau impar; cele patru tipuri de celule Bravais ortorombice sînt prezentate în figura 1.8;



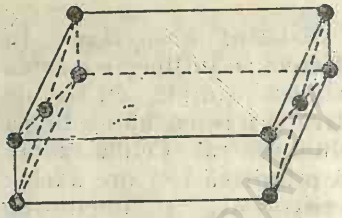
monoclinic P

monoclinic I

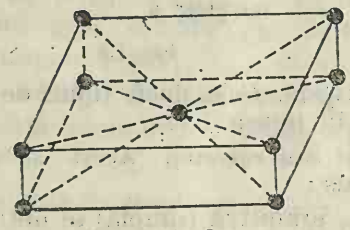
Fig. 1.7



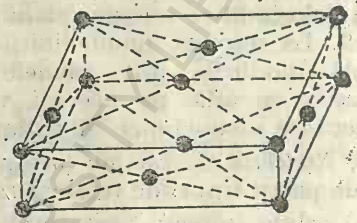
ortorombic P



ortorombic C



ortorombic I



ortorombic F

Fig. 1.8

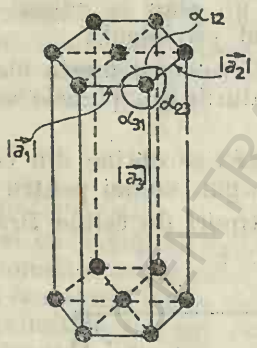
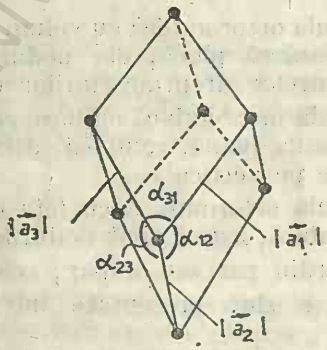


Fig. 1.9



TRIGONAL P

Fig. 1.10

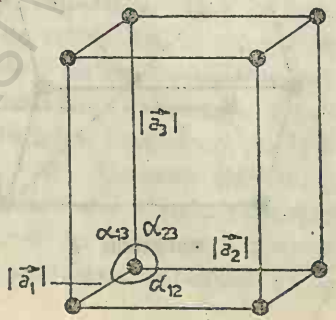
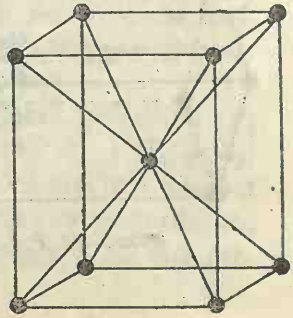


Fig. 1.11

tetragonal P



tetragonal I

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. *Sistemul hexagonal* cuprinde o celulă Bravais hexagonală simplă (primitivă) cu axele : $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și unghiurile $\alpha_{12} = 60°$ (sau 120°); $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$. Această rețea se obține din rețeaua plană hexagonală, astfel ca la suprapunere nodurile din planele succesive să fie pe verticală. Celula elementară hexagonală este dată de figura 1.9.

5. *Sistemul romboedric (trigonal)* prezintă o singură rețea Bravais, trigonală, simplă (P) cu axele : $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$ și unghiurile : $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} \neq 90°$. Această celulă elementară poate fi obținută dintr-o celulă cubică, deformată după diagonala principală, ca în figura 1.10.

6. *Sistemul tetragonal sau pătratic.* Acest sistem cuprinde :

a) rețeaua tetragonală simplă (P), care se obține din rețeaua plană pătratică în care nodurile din planele succesive se suprapun și se caracterizează prin : $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$;

b) rețeaua tetragonală cu volum centrat (I) se obține tot din rețeaua plană pătratică, dar nodurile din unele plane se găsesc deasupra centrelor pătratelor din planele precedente; cele două rețele sînt prezentate în figura 1.11.

7. *Sistemul cubic* se formează plecînd de la rețeaua plană pătratică și conține :

— rețeaua cubică simplă (P)—(CS) cu $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$;

— rețeaua cubică cu volum centrat (I)—(CVC);

— rețeaua cubică cu fețe centrate (F)—(CFC).

Aceste rețele sînt prezentate în figura 1.12.

Tabelul 1.1 cuprinde unele mărimi caracteristice celor 7 sisteme de rețele (singonii).

Prin adăugarea de atomi (noduri) pe fețe, muchii sau în centrul celulei se poate trece de la un tip de rețea la alt tip, în cadrul celor 14 tipuri de rețele descrise.

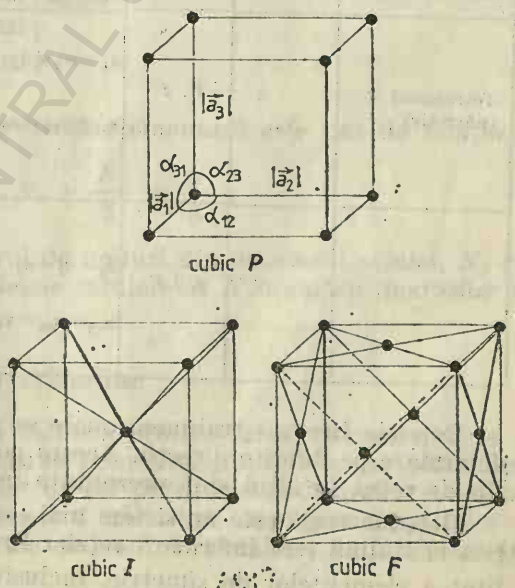


Fig. 1.12

Tabelul 1.1

Sistemul (singonia)	Numărul rețelelor în sistem	Simbolul rețelei Bravais	Axele și unghiurile celulei convenționale	Simbolul internațional al grupului punctual, tridimensional
Triclinic	1	P	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$	$1\,;\ \bar{1}$
Monoclinic	2	$P,\ C$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} = \alpha_{21} = 90°$	$2\,;\ m\,;\ \frac{2}{m}$
Ortorombic	4	P,C,I,F	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$	$222\,;\ mm2\,;\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$
Hexagonal	1	P	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$ $\alpha_{12} = 60°(120°)$	$6\,;\ \bar{6}\,;\ \frac{6}{m}$ $6mm\,;\ \bar{6}\,m\,2$ $\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$
Trigonal (romboedric)	1	P	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} \neq 90°$	$3\,;\ \bar{3}\,;\ 32\,;\ 3m\,;\ \bar{3}\ \frac{2}{m}$
Tetragonal (pătratic)	2	$P,\ I$	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$	$4\,;\ \bar{4}\,;\ \frac{4}{m}\ ;\ 4\ 2\ 2\ ;$ $4mm\,;\ \bar{4}\,2m$ $\frac{4}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$
Cubic	3	P,I,F	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$	$23\,;\ \frac{2}{m}\ \bar{3}\,;\ 432\,;\ \bar{4}3m$ $\frac{4}{m}\ \bar{3}\ \frac{2}{m}$

Rețelele Bravais tridimensionale se pot obține una din alta prin deformare pe diferite direcții. Aceste posibilități de trecere de la un tip de rețea la altul sînt prezentate în schema din figura 1.13.

Rețeaua reală este un sistem mai complicat și de multe ori simetria cristalină este inferioară rețelei Bravais corespunzătoare. Totalitatea elementelor de simetrie, inclusiv simetria de translație, formează grupul spațial. În total s-au definit 230 grupuri spațiale, denu

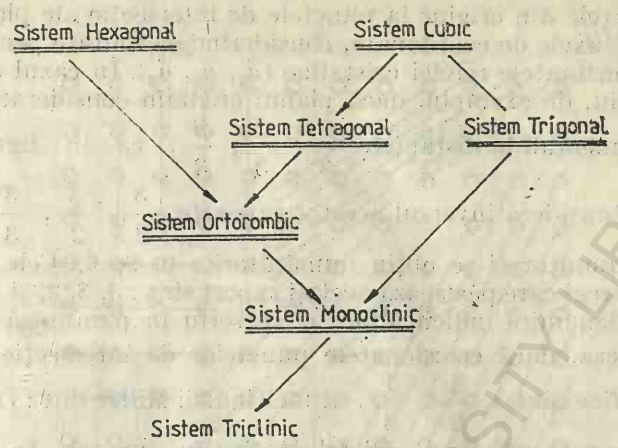


Fig. 1.13

mite grupuri Fiodorov-Schoenflies, repartizate pe cele 7 singonii după cum urmează [3, 4]:

triclinic — 2 grupuri;
monoclinic — 13 grupuri;
rombic — 59 grupuri;
romboedric — 7 grupuri;
tetragonal — 68 grupuri;
hexagonal — 45 grupuri;
cubic — 36 grupuri.

Numărul atomilor dintr-o celulă elementară este dat de relația:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8},$$

unde N_i reprezintă numărul de noduri din interiorul celulei, N_f este numărul nodurilor de pe fețele celulei, iar N_c numărul nodurilor din colțuri.

1.5. Direcții și plane cristaline

Direcția cristalină este definită printr-o dreaptă care conține cel puțin două noduri din rețeaua cristalină respectivă, iar planul cristalin este planul determinat de cel puțin trei noduri ale rețelei cristaline. În realitate, atît direcția cristalină cît și planul cristalin cuprind un număr foarte mare de noduri cristaline, datorită simetriei de translație a rețelei.

Poziția și orientarea planelor cristaline pot fi definite într-un sistem de axe de coordonate care coincid cu triedrul celulei primitive,

prin distanțele din origine la punctele de intersecție ale planelor respective cu axele de coordonate, considerînd ca unitate pentru aceste distanțe constantele rețelei cristaline ($\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$). În cazul sistemului cubic simplu, de exemplu, dacă planul cristalin considerat taie vectorii fundamentali la distanțele $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{3}$, ca în figura 1.14, atunci se consideră inversul acestor rapoarte, $\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{3}$, se aduc la același numitor și se obțin numărătorii : 9, 9, 6. Cele mai mici numere întregi care păstrează același raport sînt : 3, 3, 2, și aceste numere sînt denumite indicii Miller și se scriu în paranteză : (332).

În alt caz, dacă coordonatele punctelor de intersecție pe axele cristalografice sînt 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, atunci indicii Miller sînt : (123). Dacă planul intersectează axele cristalografice în punctele $1a_1$, $2a_2$, $4a_3$, adică 1, 2, 4, atunci inversele lor, $\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$, aduse la același numitor, ne dau : $\frac{4}{4}, \frac{2}{4}, \frac{1}{4}$, iar indicii Miller sînt : (4 2 1). Pentru toate planele cristaline paralele cu una dintre axele cristalografice indicii Miller respectivi sînt zero, după cum rezultă din figura 1.15 în cazul rețelei cristaline cubice simple.

În figura 1.16 sînt prezentate, pentru aceeași structură cubică, diferite plane cristaline care intersectează planul (001), considerat în planul figurii.

Se observă că planele cristaline a căror orientare este caracterizată prin indici Miller mai mici prezintă o densitate de noduri mai mare și invers.

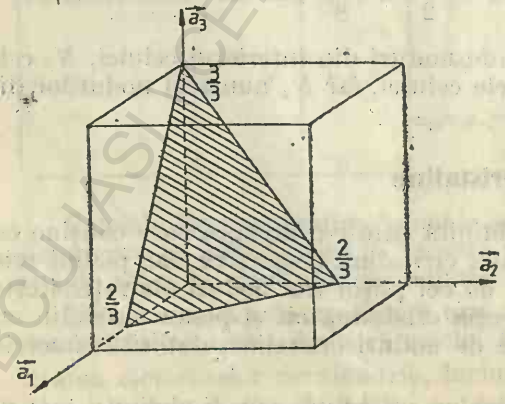


Fig. 1.14

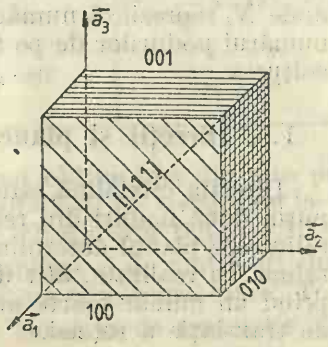


Fig. 1.15

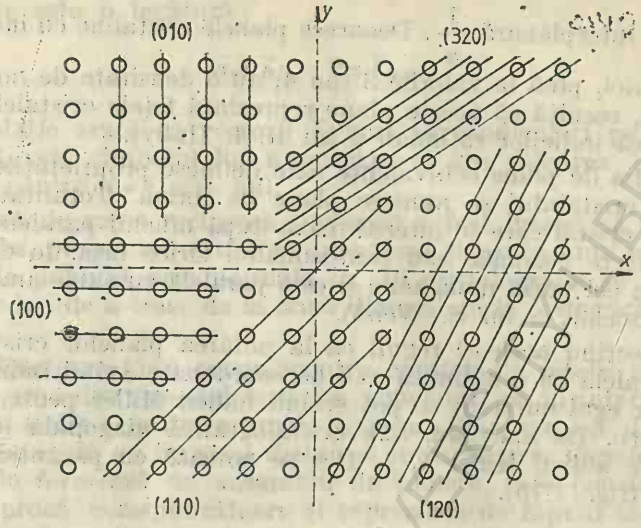


Fig. 1.16

În general, dacă m, n, p sînt segmentele determinate pe cele trei axe cristalografice de planul respectiv, în unități de constantă de rețea ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$), se ia inversul acestor mărimi $\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{p}$ și se determină, după aducerea la numitorul comun, cele mai mici numere întregi, h, k, l, care se află în același raport.

Dacă segmentele m, n, p pe cele trei axe cristalografice sînt în sensul negativ față de origine, atunci indicii Miller au semnul minus : $(\bar{h}\,k\,l)$; $(h\,\bar{k}\,l)$ și $(h\,k\,\bar{l})$.

Planele cristaline echivalente se notează cu acolade $\{h\,k\,l\}$.

La rețeaua hexagonală planele cristaline sînt date prin sistemul de notare Miller-Bravais, care cuprinde patru mărimi. Planele cristaline se definesc față de cele trei axe cristalografice $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ din planul bazei celulei elementare și față de axa de simetrie c, perpendiculară pe planul bazei. Indicii Miller sînt notați cu : $(h\,k\,l\,i)$ sau $(h\,k\,l\,c)$. În figura 1.17 sînt prezentate astfel de plane în structura hexagonală.

Planele cu indicii Miller (nh, nk, nl) reprezintă o familie de plane paralele cu

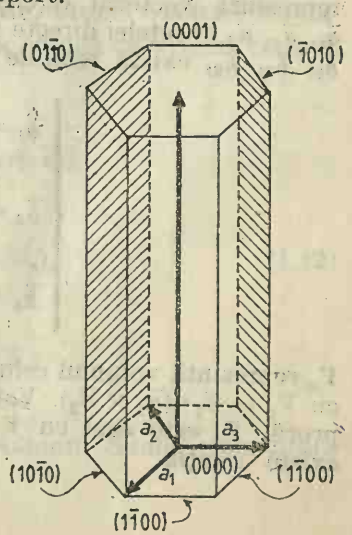


Fig. 1.17

distanța interplanară $\frac{1}{n}$. Deoarece planele cristaline cu indici Miller relativ mici, pînă la valorile 3 sau 4, au o densitate de noduri relativ mare, rezultă că aceste plane reprezintă fețele cristalelor respective (legea indicilor raționali a lui R. I. Haüy).

Familia de plane echivalente care definesc proprietățile de simetrie ale cristalului se numesc plane de formă. Totalitatea fețelor dintr-un cristal care se intersectează după muchii paralele formează o zonă (fețe cozonale sau tautozonale). Orice față de cristal face parte din cel puțin două zone și este paralelă cu axele ambelor zone (legea zonelor, a lui S. Weiss).

Respectînd aceleași reguli ca la notarea planelor cristalografice (axa paralelă cu o anumită axă de coordonate avînd indicele corespunzător egal cu zero) se pot stabili indicii Miller pentru axe cristalografice. De exemplu, axa cristalografică diagonală în sistemul cubic are indicii Miller 1, 1, 1 și se notează cu paranteze drepte: [1 1 1] (fig. 1.15).

1.6. Rețeaua reciprocă (inversă)

Mulțimea punctelor definite de vectorul

$$\vec{K}_g = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3, \tag{1.8}$$

unde g_1, g_2, g_3, sînt numere întregi, formează rețeaua reciprocă. $\vec{K}_g$ reprezintă vectorul rețelei reciproce. Între vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ ai rețelei directe și vectorii fundamentali ai rețelei reciproce $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$, există relațiile

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_0}, \\ \vec{b}_2 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_0}, \\ \vec{b}_3 = 2\pi \dfrac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_0}; \end{cases} \tag{1.9}$$

V_0 reprezintă volumul celulei elementare a rețelei directe și este egal cu $V_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$. Volumul celulei elementare din rețeaua reciprocă, V, este egal cu $V = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$. Între cele două volume există relația

$$V = \frac{(2\pi)^3}{V_0}. \tag{1.10}$$

Din expresiile (1.9) rezultă că între vectorii fundamentali ai celor două rețele este o legătură:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\, \delta_{ij}. \tag{1.11}$$

Această relație arată că vectorii $\vec{b}_j$ sînt perpendiculari pe vectorii $\vec{a}_i (i \neq j)$; δ_{ij} este simbolul lui Kronecker și are valoarea 1 pentru $i = j$, iar pentru $i \neq j$ este nul.

Noțiunea de rețea reciprocă (inversă) a fost introdusă de către J. W. Gibbs, propunînd astfel ca orientarea și panta unui plan reticular să fie definită prin normala sa. În cristalografie se folosește acest procedeu de a trece de la două dimensiuni la o singură dimensiune.

M. J. Buergers [5] a propus pentru construcția rețelei reciproce următorul procedeu: se stabilește un punct origine în interiorul rețelei directe și din el se duc normale la fiecare plan sau set de plane, cu lungimea egală cu inversul distanței interplanare. Capetele acestor normale formează un ansamblu de puncte, care constituie rețeaua reciprocă corespunzătoare și reprezintă de fapt o tabelare a tuturor planelor reticulare din rețeaua directă și a distanței dintre aceste plane, prin normalele respective.

Fiecărui tip de celulă Bravais îi corespunde o anumită rețea reciprocă ai cărei vectori fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ se determină din relația (1.9).

Dacă a_1, a_2, a_3 sînt lungimile muchiilor celulei elementare, iar $\vec{a}_x$, $\vec{a}_y$, $\vec{a}_z$ sînt versorii axelor de coordonate, atunci vectorii fundamentali ai celulei primitive pentru rețeaua cubică cu volum centrat (CVC) se pot scrie sub forma

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \dfrac{a}{2}(-\vec{a}_x + \vec{a}_y + \vec{a}_z), \\ \vec{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\vec{a}_x - \vec{a}_y + \vec{a}_z), \\ \vec{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\vec{a}_x + \vec{a}_y - \vec{a}_z). \end{cases} \tag{1.12}$$

Deoarece a reprezintă muchia cubului, volumul celulei elementare este $V_0 = \left(\dfrac{a}{2}\right)^3$.

Folosind relația (1.9), pentru vectorii fundamentali ai rețelei reciproce se obține

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}(\vec{a}_y + \vec{a}_z), \\ \vec{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}(\vec{a}_x + \vec{a}_z), \\ \vec{b}_3 = \dfrac{2\pi}{a}(\vec{a}_x + \vec{a}_y). \end{cases} \tag{1.13}$$

Rezultă deci că rețeaua reciprocă a unei rețele cubice cu volum centrat (*CVC*) este o rețea cubică cu fețe centrate (*CFC*). Prin calcule analoge se stabilește că rețeaua reciprocă a unei rețele cubice cu fețe centrate (*CFC*) este o rețea cubică cu volum centrat (*CVC*). Rețeaua reciprocă a unei rețele cubice simple (*CS*) este tot o rețea cubică simplă (*CS*). Rețeaua reciprocă a unei rețele ortorombice simple sau a unei rețele hexagonale simple este, de asemenea, o rețea ortorombică simplă, respectiv hexagonală simplă.

În general, rețeaua reciprocă nu este de același tip cu rețeaua directă. Calculul vectorilor fundamentali ai rețelei reciproce $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ precum și a unghiurilor respective β_{12}, β_{23}, β_{31} se face pornind de la celula primitivă (simplă) sau de la celula neprimitivă a fiecărui tip de rețea Bravais. Dăm mai jos relațiile dintre mărimile celor două tipuri de rețea, care se folosesc în calcule, pentru fiecare tip de singonie.

1. *Sistemul triclinic*

$$b_1 = \frac{a_2 a_3 \sin \alpha_{12}}{V_0}; \quad b_2 = \frac{a_1 a_3 \sin \alpha_{23}}{V_0}; \quad b_3 = \frac{a_1 a_2 \sin \alpha_{31}}{V_0};$$

$$\cos \beta_{12} = \frac{\cos \alpha_{23} \cdot \cos \alpha_{31} - \cos \alpha_{12}}{\sin \alpha_{23} \sin \alpha_{31}};$$

$$\cos \beta_{23} = \frac{\cos \alpha_{12} \cos \alpha_{31} - \cos \alpha_{23}}{\sin \alpha_{12} \sin \alpha_{31}};$$

$$\cos \beta_{31} = \frac{\cos \alpha_{12} \cos \alpha_{23} - \cos \alpha_{31}}{\sin \alpha_{12} \sin \alpha_{23}}.$$

2. *Sistemul monoclinic*

$$b_1 = \frac{1}{a_1 \sin \alpha_{23}}; \quad b_2 = \frac{1}{a_2}; \quad b_3 = \frac{1}{a_3 \sin \alpha_{23}};$$

$$\beta_{12} = \beta_{31} = 90°;$$

$$\beta_{23} = 180 - \alpha_{23}.$$

3. *Sistemul ortorombic (rombic sau ortogonal)*

$$b_1 = \frac{1}{a_1}; \quad b_2 = \frac{1}{a_2}; \quad b_3 = \frac{1}{a_3}; \quad \beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = 90°.$$

4. *Sistemul hexagonal*

$$b_1 = b_2 = \frac{2}{a_1\sqrt{3}}; \quad b_3 = \frac{1}{a_3}; \quad \beta_{12} = \beta_{23} = 90°; \quad \beta_{31} = 60°.$$

5. *Sistemul romboedric (trigonal)*

$$b_1 = b_2 = b_3 = \frac{\sin \alpha_{12}}{a_1\sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha_{12} + 2\cos^3 \alpha_{12}}};$$

$$\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = \arccos\left(-\frac{\cos \alpha_{12}}{1 + \cos \alpha_{12}}\right).$$

6. *Sistemul tetragonal (pătratic)*

$$b_1 = b_2 = \frac{1}{a_1}; \quad b_3 = \frac{1}{a_3}; \quad \beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = 90°.$$

7. *Sistemul cubic*

$$b_1 = b_2 = b_3 = \frac{1}{a_1}; \quad \beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = 90°.$$

Vectorii fundamentali ai rețelei directe $\vec{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) și cei ai rețelei reciproce $\vec{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$) pot fi raportați la un sistem rectangular de coordonate și componentele lor a_{ix}, a_{iy}, a_{iz}, respectiv b_{ix}, b_{iy}, b_{iz} vor forma pentru fiecare vector cîte un grup de nouă mărimi care determină cele două tipuri de rețea. Componentele vectorilor $\vec{a}_i$ și $\vec{b}_i$ se pot exprima printr-o matrice

$$\hat{A}\vec{n} = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{n}_1 \\ \vec{n}_2 \\ \vec{n}_3 \end{pmatrix},$$

$$\hat{B}\vec{g} = \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{2x} & b_{3x} \\ b_{1y} & b_{2y} & b_{3y} \\ b_{1z} & b_{2z} & b_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \\ \vec{g}_3 \end{pmatrix}. \tag{1.14}$$

Nodurile rețelei directe și a celei reciproce sînt definite prin matricea $\hat{A}$, respectiv $\hat{B}$.

Relația (1.11) se poate scrie sub forma

$$\hat{A} \cdot \hat{B} = 2\pi \hat{I}, \tag{1.15}$$

unde $\hat{I}$ este matricea unitate. De aici rezultă că matricea $\hat{B}$ este pînă la un factor 2π inversa (reciproca) matricei $\hat{A}$, iar rețeaua reciprocă a unei rețele reciproce este rețeaua directă respectivă.

1.7. Zone Brillouin

Ca celulă elementară a rețelei reciproce se consideră celula Wigner-Seitz care este o celulă primitivă și se numește zonă Brillouin. Se alege ca origine un nod arbitrar al rețelei reciproce, din care ducem vectorii $\vec{K}_g$ la vecinii de diferite ordine. Planele mediatoare pe acești vectori delimitează diferite volume care formează zonele Brillouin (prima, a doua, a treia etc.). În figura 1.18 sînt reprezentate prima, a doua și a treia zonă Brillouin pentru o rețea plană pătratică. Pentru rețelele spațiale vom reveni în capitolele următoare.

1.8. Distanța dintre planele cristaline

Dacă în expresia vectorilor $\vec{K}_g$ ai rețelei reciproce în locul numerelor întregi g_1, g_2, g_3 se introduc indicii Miller h, k, l, se obține un vector

$$\vec{K}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \tag{1.16}$$

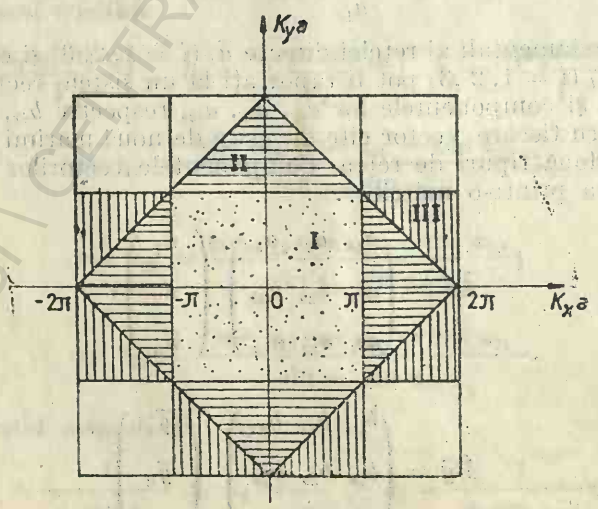


Fig. 1.18

care, așa cum rezultă și din figura 1.19, este perpendicular pe planele $\{h, k, l\}$.

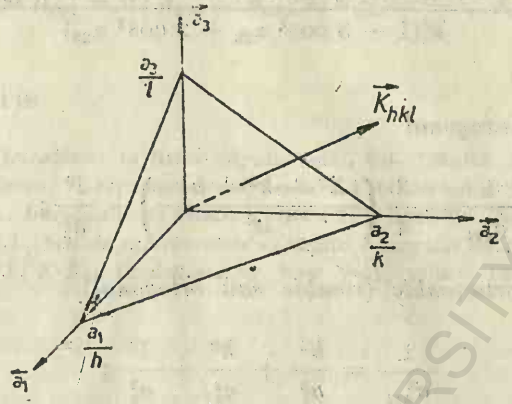


Fig. 1.19

Distanța din origine la planul $\{hkl\}$ reprezintă chiar distanța dintre două plane succesive din familia de plane $\{hkl\}$ și se poate scrie

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_{hkl}|} \tag{1.17}$$

sau

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{[h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + l^2b_3^2 + 2hkb_1b_2\cos\beta_{12} + 2klb_1b_3\cos\beta_{31} + 2hlb_2b_3\cos\beta_{12}]^{1/2}} \tag{1.18}$$

Folosind relațiile dintre $\vec{a}_i$ și $\vec{b}_i$ precum și cele dintre α_i și β_i ($i = 1, 2, 3$), se obțin expresiile distanțelor dintre planele cu indicii Miller (hkl) pentru cele șapte sisteme (singonii):

1) *sistemul cubic*

$$d_{hkl} = \frac{a_1}{[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}}; \tag{1.19}$$

2) *sistemul tetragonal (pătratic)*

$$d_{hkl} = \frac{a_1}{\left[h^2 + k^2 + l^2 + \frac{a_1^2}{a_3^2}\right]^{1/2}}; \tag{1.20}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3) *sistemul romboedric (trigonal)*

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha_{23} + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha_{23} - \cos\alpha_{23})}{a_1^2(1 - 3\cos^2\alpha_{23} + 2\cos^3\alpha_{23})}; \tag{1.21}$$

4) *sistemul hexagonal*

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{3}{4}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a_1^2}\right) + \frac{l^2}{a_3^2}; \tag{1.22}$$

5) *sistemul ortorombic (rombic sau ortogonal)*

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}; \tag{1.23}$$

6) *sistemul monoclinic*

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{\sin^2\alpha_{13}}\left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2\sin^2\alpha_{13}}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2} - \frac{2kl\cos\alpha_{13}}{a_1 \cdot a_3}\right); \tag{1.24}$$

7) *sistemul triclinic*

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\alpha_{12} & \cos\alpha_{13} \\ \cos\alpha_{12} & 1 & \cos\alpha_{23} \\ \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{23} & 1 \end{vmatrix}} \cdot \left\{ \frac{h}{a_1}\begin{vmatrix} \frac{h}{a_1} & \cos\alpha_{12} & \cos\alpha_{13} \\ \frac{k}{a_2} & 1 & \cos\alpha_{23} \\ \frac{l}{a_3} & \cos\alpha_{23} & 1 \end{vmatrix} + \right.$$

$$+ \frac{k}{a_2}\begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a_1} & \cos\alpha_{13} \\ \cos\alpha_{12} & \frac{k}{a_2} & \cos\alpha_{23} \\ \cos\alpha_{13} & \frac{l}{a_3} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{a_3}\begin{vmatrix} 1 & \cos\alpha_{12} & \frac{h}{a_1} \\ \cos\alpha_{12} & 1 & \frac{k}{a_2} \\ \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{23} & \frac{l}{a_3} \end{vmatrix} \left. \right\} \tag{1.25}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul rețelei cubice simple (CS), $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a$ și pentru planele paralele cu axele cristalografice, rezultă

$$d_{100} = d_{010} = d_{001} = a\,;\; a_{200} = d_{020} = d_{002} = \frac{a}{2}\;;\; d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

BIBLIOGRAFIE

1. Kittel, Ch., *Introducere în fizica corpului solid*, Ed. Tehnică, București, 1972.
2. Pop, I., Niculescu, V., *Structura corpului solid*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1971.
3. Azaroff, L.V., *Introduction to Solids*, McGraw Hill Book Co., New-York, 1960.
4. Nicolaescu, I.I., *Metode experimentale de studiu a corpului solid*, Univ. Iași, 1974.
5. Buergers, M.J., *X-Ray Cristallography*, New York, Willey, 1942.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 2

STUDIUL STRUCTURII CRISTALINE

2.1. Introducere

Ca mijloace de investigație a structurii corpului solid se folosesc : a) metodele microscopice ; b) metodele de difracție a radiațiilor X, a electronilor și a neutronilor ; c) metodele radiospectroscopice (rezonanța electronică de spin — RES, rezonanța magnetică nucleară — RMN, rezonanța feromagnetică — RFM).

Metodele microscopice cuprind microscopia metalografică, cea mai des folosită, microscopia electronică și microscopia autoionică. Prin microscopia metalografică se pot determina fazele existente într-un eșantion solid, raportul cantitativ dintre faze și se poate recunoaște structura și textura solidului respectiv. În general metodele microscopice ne dau date asupra stării suprafețelor solidelor studiate.

Metodele difractometrice pun la dispoziția cercetătorilor mai multe date asupra structurii interne a solidelor și asupra unor mărimi caracteristice acestor structuri.

Metodele radiospectroscopice se bazează pe proprietățile intrinseci ale electronului, nucleului și a altor particule caracterizate prin masă, sarcină electrică, moment mecanic și moment magnetic. Aceste particule interacționează cu cîmpurile externe (magnetice, electrice) și astfel au loc fenomene de absorbție de energie din care se pot stabili : natura interacțiunilor, natura și caracteristicile legăturilor interatomice, structura chimică ș.a.

2.2. Difracția radiațiilor X. Legea lui Bragg

În 1912 fizicianul german Max von Laue arată că prin difracția radiațiilor X pe cristale se pot obține date asupra naturii acestor radiații și asupra aranjamentului periodic al atomilor în cristale. Experiențele de difracție care au pus în evidență aceste fenomene au fost făcute în același an de către Friedrich, Knipping și Laue. Legea acestui fenomen de difracție a fost stabilită de către fizicianul englez W. H. Bragg și fiul său W. L. Bragg de la Universitatea din Cambridge, care au verificat cu ajutorul radiațiilor X structura clorurii de sodiu și a celei de potasiu propusă de W. Barlow. Radiațiile

X împrăștiate de către atomii rețelei cristaline interferă și din figurile de interferență obținute trebuie să se determine forma și dimensiunile celulei elementare, precum și coordonatele atomilor. În acest scop, este necesară o relație între parametrii de interferență a radiațiilor X împrăștiate de către atomii rețelei și distribuția spațială a acestora.

Plecînd de la existența șirurilor și planelor cristaline Bragg [1] face următoarele ipoteze simplificatoare:

— cristalul are o structură ideală (perfectă) în care lipsește oscilația termică;

— planele reticulare, paralele și echidistante, produc o împrăștiere perfect elastică;

— fasciculul incident cuprinde radiații X paralele;

— între razele incidente și cele împrăștiate prin difracție nu au loc interacțiuni.

Aceste ipoteze sînt motivate în parte prin mecanismul de împrăștiere, în care sub acțiunea undelor electromagnetice electronii atomilor din rețea suferă accelerații și ca urmare ei emit radiații cu aceeași frecvență ca și a undei incidente. Pentru a deduce relația lui Bragg ne folosim de figura 2.1.

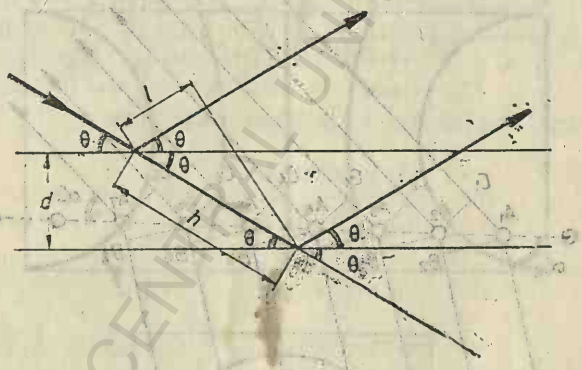


Fig. 2.1

Diferența de drum Δ dintre radiațiile X împrăștiate de doi atomi vecini este

$$\Delta = h - l.$$

Dar

$$d = h \sin \theta\,;\; l = h \cos 2\theta\,;\; h = d \operatorname{cosec} \theta,$$

deci

$$\Delta = d\,(\operatorname{cosec} \theta - \cos 2\theta \operatorname{cosec} \theta)$$

sau

$$\Delta = 2\,d \sin \theta.$$

3 — c. 519

Interferența constructivă a radiațiilor X împrăștiate are loc pentru

$$\Delta = n\lambda\,;\ (n = 0, 1, 2, 3, \ldots)$$

și astfel

$$2\,d \sin\theta = n\lambda \tag{2.1}$$

reprezintă legea lui Bragg în cazul difracției radiațiilor X pe șirurile sau planele cristaline. Această lege este o consecință a periodicității rețelei cristaline și este valabilă numai pentru $\lambda \leqslant 2d$. Astfel se explică de ce nu poate fi folosită lumina vizibilă în difracția cristalină : deoarece λ radiației vizibile este 4.10^3 Å, iar valoarea lui d care coincide cu constanta rețelei cristaline este de ordinul a 4 Å.

În cazul fasciculelor de radiații X monocromatice cu incidențe diferite sau a fasciculelor policromatice cu aceeași incidență, interferență constructivă, va avea loc numai pentru acele valori ale lui θ, respectiv ale lui λ, care satisfac relația lui Bragg.

Să considerăm un șir reticular de atomi cu constanta a, ca în figura 2.2. Maximele de interferență se vor forma pe direcțiile în care dife-

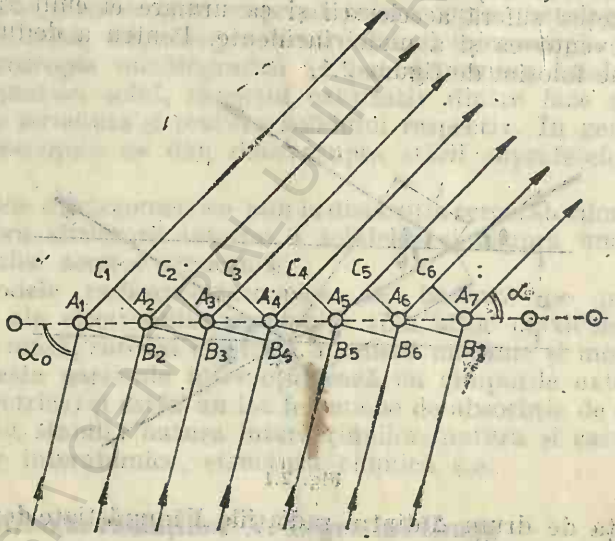


Fig. 2.2

rența de drum a radiațiilor X împrăștiate de atomi diferiți este un număr întreg (n) de lungimi de undă λ. Din figură rezultă

$$A_1C_1 - A_2B_2 = a\,(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = n\lambda. \tag{2.2}$$

Condiția (2.2) este îndeplinită pentru toate razele împrăștiate după direcția generatoarelor conurilor care au ca axă comună șirul reticular respectiv, după cum se vede din figura 2.3.

Proiecțiile acestor conuri pe un plan paralel cu șirul reticular sînt niște hiperbole echilatere, ca în figura 2.4a, iar proiecția lor pe un plan perpendicular pe șirul reticular constituie niște cercuri concentrice, ca în figura 2.4b.

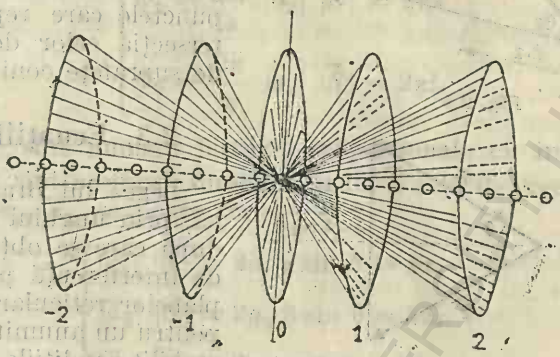


Fig. 2.3

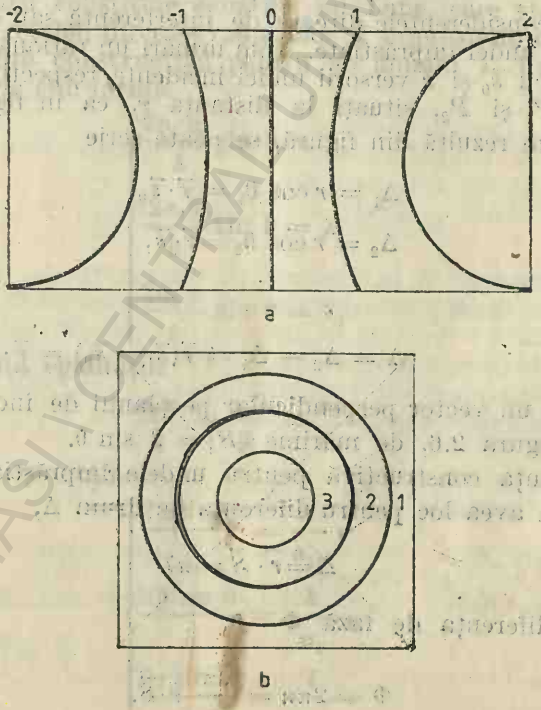


Fig. 2.4

BCU IAȘI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

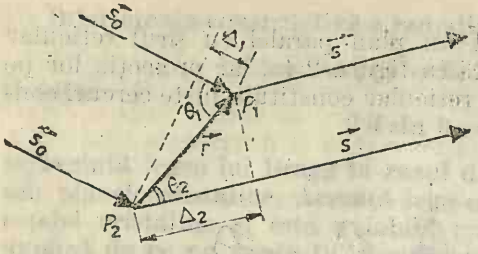


Fig. 2.5

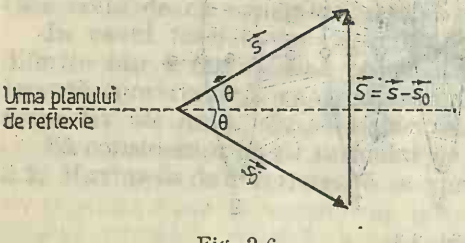


Fig. 2.6

La difracția radiațiilor X pe un plan reticular apar două sisteme de suprafețe conice, după cele două direcții x și y perpendiculare între ele. Figurile de interferență cuprind punctele care reprezintă intersecția celor două sisteme de suprafețe conice.

2.3. Ecuațiile lui Laue

Legea lui Bragg determină, prin unghiul θ, direcțiile după care se obțin maximele de interferență pentru cazul planelor reticulare paralele și pentru un anumit λ. Laue a stabilit condițiile de difracție la rețeaua tridimensională plecînd de la considerentele directe de interferență sau de la expresia amplitudinii undei împrăștiate. Vom urmări un raționament în acest sens notînd cu $\vec{s}_0$ și $\vec{s}$ versorii undei incidente, respectiv împrăștiată pe atomii P_1 și P_2, situați la distanța r, ca în figura 2.5.

După cum rezultă din figură, se poate scrie

$$\Delta_1 = r \cos \theta_1 = \vec{r} \cdot \vec{s}_0,$$

$$\Delta_2 = r \cos \theta_2 = \vec{r} \cdot \vec{s},$$

și

$$\Delta = \Delta_2 - \Delta_1 = \vec{r}(\vec{s} - \vec{s}_0) = \vec{r} \cdot \vec{S}, \qquad (2.3)$$

unde $\vec{S}$ este un vector perpendicular pe planul de incidență, reprezentat în figura 2.6, de mărime $|\vec{S}| = 2 \sin \theta$.

Interferența constructivă pentru undele împrăștiate de atomii P_1 și P_2 va avea loc pentru diferența de drum Δ,

$$\Delta = \vec{r} \cdot \vec{S} = n\lambda \qquad (2.4)$$

și pentru diferența de fază Φ

$$\Phi = 2\pi n = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot \vec{S}. \qquad (2.5)$$

Această condiție extinsă la vectorii de translație primitivi ne dă

$$\begin{cases} \Phi_1 = \dfrac{2\pi}{\lambda} |\vec{a}_1| \, |\vec{S}| = 2\pi h \\ \Phi_2 = \dfrac{2\pi}{\lambda} |\vec{a}_2| \, |\vec{S}| = 2\pi k \\ \Phi_3 = \dfrac{2\pi}{\lambda} |\vec{a}_3| \, |\vec{S}| = 2\pi l, \end{cases} \tag{2.6}$$

unde (h, k, l) sînt numere întregi, proporționale cu indicii Miller. Dacă α, β, γ sînt cosinușii directori ai lui $\vec{S}$ față de vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$, se poate scrie

$$\begin{cases} |\vec{a}_1| \, |\vec{S}| = 2a_1 \alpha \sin \theta = h\lambda, \\ |\vec{a}_2| \, |\vec{S}| = 2a_2 \beta \sin \theta = k\lambda, \\ |\vec{a}_3| \, |\vec{S}| = 2a_3 \gamma \sin \theta = l\lambda. \end{cases} \tag{2.7}$$

Aceste relații constituie ecuațiile lui Laue, care stabilesc, față de parametrii rețelei, direcția radiațiilor X împrăștiate ce contribuie la o interferență constructivă pentru un anumit λ. Ecuațiile (2.7) se mai pot scrie sub forma

$$\begin{cases} \dfrac{2a_1 \alpha}{h} \sin \theta = \lambda, \\ \dfrac{2a_2 \beta}{k} \sin \theta = \lambda, \\ \dfrac{2a_3 \gamma}{l} \sin \theta = \lambda, \end{cases} \tag{2.8}$$

de unde rezultă egalitățile

$$\frac{a_1 \alpha}{h} = \frac{a_2 \beta}{k} = \frac{a_3 \gamma}{l}.$$

Tot din (2.7) se obține

$$\begin{cases} \dfrac{2\alpha \sin \theta}{\lambda} = \dfrac{h}{a_1}, \\ \dfrac{2\beta \sin \theta}{\lambda} = \dfrac{k}{a_2}, \\ \dfrac{2\gamma \sin \theta}{\lambda} = \dfrac{l}{a_3}, \end{cases} \tag{2.9}$$

de unde rezultă că în direcția maximelor de interferență cosinușii directori ai vectorului $\vec{S}$ față de vectorii $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ sînt proporționali cu $\frac{h}{a_1}, \frac{k}{a_2}, \frac{l}{a_3}$.

Calculul amplitudinii undei împrăștiate se poate face folosind soluțiile ecuațiilor undelor electromagnetice care se propagă printr-un mediu a cărui permitivitate este o funcție de poziția atomilor din cristal sau prin sumarea amplitudinilor undelor împrăștiate de către centrele elementare de împrăștiere. În ambele cazuri se pune problema de a determina mai întîi direcția undelor împrăștiate și apoi amplitudinea acestor unde împrăștiate în diferite puncte impuse de experiență.

Centrii de împrăștiere sînt atomii rețelei cristaline, care, sub acțiunea radiațiilor incidente, trec într-o stare excitată și la revenirea în starea normală emit radiații. Considerăm că între rețeaua cristalină, care s-ar afla în vid, și radiațiile X au loc interacțiuni perfect elastice.

Dacă $\vec{K}$ și $\vec{K}'$ sînt vectorii de undă (vectorii de propagare) ai undei incidente și ai celei împrăștiate, deoarece aceste unde au direcții diferite, vom avea

$$\Delta\vec{K} = \vec{K}' - \vec{K},$$

unde $\Delta\vec{K}$ se numește vector de împrăștiere.

Intensitatea cîmpului electric care caracterizează unda incidentă după o direcție OX este dată de relația

$$E(x) = E_0 \exp\,[\mathrm{i}(Kx - \omega t)]. \tag{2.10}$$

Să considerăm, ca în figura 2.7, un centru de împrăștiere O' la o distanță ρ de un punct de origine O și un detector al undei împrăștiate la distanța r de O' și la distanța R de O. Amplitudinea undei împrăștiate de O' este proporțională cu amplitudinea undei incidente. Cele două unde au o deviație relativ mică și, neglijîndu-se factorul unghiular, se poate scrie

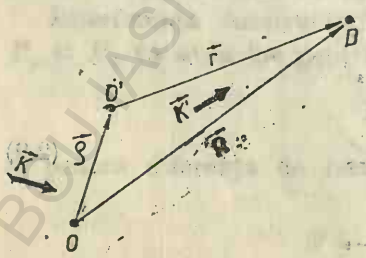


Fig. 2.7

$$E_{\text{împ}} = C\frac{E_0}{r}\exp\,[\mathrm{i}\vec{K}\vec{\rho}]\exp\,[\mathrm{i}(Kr - \omega t)]. \tag{2.11}$$

Din figura 2.7 rezultă

$$\vec{r} = \vec{R} - \vec{\rho},$$

sau

$$r^2 = R^2 - 2\rho R\cos(\vec{\rho}, \vec{R}) + \rho^2.$$

Scoatem pe R^2 în factor și extragem rădăcina pătrată

$$r = R\left[1 - \frac{2}{R}\rho\cos(\vec{\rho}, \vec{R}) + \left(\frac{\rho}{R}\right)^2\right]^{1/2}.$$

Se neglijează termenul $\left(\frac{\rho}{R}\right)^2$ și se dezvoltă în serie,

$$r \approx R\left[1 - \frac{\rho}{R}\cos(\vec{\rho}, \vec{R}) + \ldots\right]$$

sau

$$r = R - \rho\cos(\vec{\rho}\cdot\vec{R}).$$

Deoarece $|\vec{K}| = |\vec{K}'|$, iar $\vec{K}'$ poate fi definit în direcția $\vec{R}$, se poate scrie

$$K\rho\cos(\vec{\rho}, \vec{R}) = K'\rho\cos(\vec{\rho}, \vec{K}') = \vec{K}\cdot\vec{\rho},$$

și

$$Kr = KR - K\rho\cos(\vec{\rho}, \vec{R}) = KR - \vec{K}\cdot\vec{\rho}.$$

Pentru intensitatea cîmpului, din (2.11) rezultă

$$E_{imp} = \frac{CE_0}{R}\exp[i(\vec{K}\vec{R} - \omega t)]\exp[i\vec{\rho}(\vec{K} - \vec{K}')]$$

sau

$$E_{imp} = \frac{CE_0}{R}\exp[i(\vec{K}\vec{R} - \omega t)]\exp[-i\vec{\rho}\Delta\vec{K}], \qquad (2.12)$$

unde s-a făcut aproximația $r \approx R$. Relația (2.12) ne dă mărimea cîmpului electric a undei împrăștiate într-un punct la distanța R față de centrul de împrăștiere.

Faza undei împrăștiate diferă de cea a undei incidente prin $\exp[-i\vec{\rho}\Delta\vec{K}]$. Dacă ne referim la rețeaua cristalină, atunci poziția atomilor, deci a centrilor de împrăștiere, poate fi determinată prin vectorul

$$\vec{T}_{mnp} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3, (m, n, p - \text{întregi}). \qquad (2.13)$$

Pentru intensitatea cîmpului electric a undei împrăștiate de către toate nodurile rețelei, în ipoteza că unda este slab atenuată în cristal, deci R este mult mai mare decît cristalul, vom avea

$$E_{imp} = \frac{CE_0}{R}\exp[i\vec{K}\vec{R}]\exp[-i\omega t]\sum_{mnp}\exp[-i\vec{T}_{mnp}\Delta\vec{K}]. \qquad (2.14)$$

Fazele celor două unde, incidentă și împrăștiată, sînt

$$\Phi_i = \frac{\pi}{2} - \vec{K}\vec{X} + \omega t$$

$$\Phi_{imp} = \frac{\pi}{2} - \vec{K}\vec{R} + \omega t + \vec{T}_{mnp}\cdot\Delta\vec{K},$$

iar

$$\Phi_{imp} - \Phi_i = \vec{K}(\vec{X} - \vec{R}) + \vec{T}_{mnp}\cdot\Delta\vec{K}.$$

Deoarece $|\vec{X}| \approx |\vec{r}|$, rezultă

$$\Delta\Phi = \vec{T}_{mnp}\cdot\Delta\vec{K}. \tag{2.15}$$

Undele împrăștiate de către atomii rețelei sînt considerate ca unde plane cu direcția dată de $\Delta\vec{K}$ și cu faza variabilă de la atom la atom, datorită vectorului $\vec{T}_{mnp}$.

Amplitudinea totală a undei împrăștiate, a, sau amplitudinea de împrăștiere, cum mai este denumită, este proporțională cu suma fazelor

$$a = \sum_{mnp} \exp\left[-i\vec{T}_{mnp}\cdot\Delta\vec{K}\right] \tag{2.16}$$

și va avea valoare maximă, dacă are loc o interferență constructivă, adică

$$\vec{T}_{mnp}\cdot\Delta\vec{K} = 2\pi\cdot(\text{întreg})$$

sau

$$\begin{aligned} \vec{a}_1\Delta\vec{K} &= 2\pi h, \\ \vec{a}_2\Delta\vec{K} &= 2\pi k, \\ \vec{a}_3\Delta\vec{K} &= 2\pi l. \end{aligned} \tag{2.17}$$

Aceste condiții constituie o altă formă a ecuațiilor lui Laue. Condițiile impuse de (2.17) și de (2.7) sînt analoge, deoarece

$$\Delta\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{S},$$

unde $\vec{S}$ definește direcția undei împrăștiate, iar $\left|\frac{2\pi}{\lambda}\right|$ mărimea lui $\Delta\vec{K}$.

Dacă α_0, β_0, γ_0 și α, β, γ sînt unghiurile ce le fac raza incidentă și cea împrăștiată cu planul reticular respectiv, ecuațiile lui Laue se mai pot exprima și sub forma

$$a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda,$$

$$a_2(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda. \qquad (2.18)$$

$$a_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda.$$

Pe baza relațiilor (1.8) și (1.11) din primul capitol se poate scrie $\vec{a}_i \cdot \vec{K}_g = 2\pi g_i$, unde $\vec{K}_g$ este un vector al rețelei reciproce. Trecînd în spațiul reciproc, rezultă că ecuațiile (2.17) sînt satisfăcute dacă se consideră că

$$\Delta\vec{K} = \vec{K}' - \vec{K} = \vec{K}_g. \qquad (2.19)$$

Această relație exprimă, ca și celelalte ecuații de mai sus, aceleași condiții de difracție a radiațiilor X pe nodurile rețelei. Relația (2.19) exprimă totodată legea de conservare a impulsului fotonului de radiații X ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$) în cristal și se poate scrie

$$\hbar\vec{K}' = \hbar\vec{K} + \hbar\vec{K}_g. \qquad (2.20)$$

Ridicăm la pătrat relația $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{K}_g$ și se obține

$$\vec{K}'^2 = \vec{K}^2 + 2\,\vec{K}\,\vec{K}_g + \vec{K}_g^2.$$

Deoarece $|\vec{K}'| = |\vec{K}|$, rezultă

$$2\vec{K}\,\vec{K}_g + \vec{K}_g^2 = 0.$$

Pentru $\vec{K}_g$ se iau valorile $\pm\vec{K}_g$ și avem

$$\vec{K} \cdot \frac{\vec{K}_g}{2} = \left(\frac{\vec{K}_g}{2}\right)^2. \qquad (2.21)$$

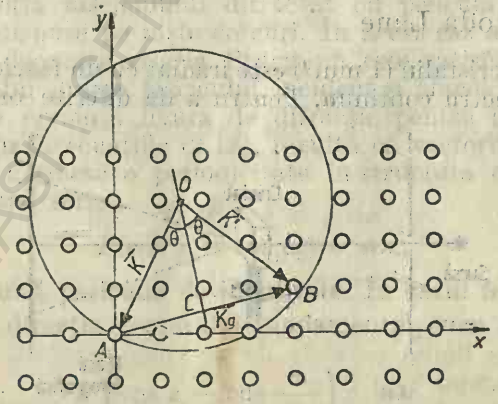


Fig. 2.8

Radiațiile X care satisfac această relație se reflectă pe planele mediatoare vectorului $\vec{K}_g$ care sînt, de fapt fețele zonelor Brillouin. Interpretarea grafică a condiției de difracție poate fi făcută și cu ajutorul construcției Ewald. Dintr-un punct origine O, al rețelei reciproce (figura 2.8) se duce un vector $\overrightarrow{OA} = \vec{K}$. Cu centrul în O se trasează un cerc cu raza $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Orice vector care unește punctul O cu un punct al rețelei reciproce, care se găsește pe acest cerc, va îndeplini condiția de difracție reprezentînd vectorul de undă $\vec{K}'$ al undei împrăștiate. Din figura 2.8 se vede că $\vec{K}' - \vec{K} = \vec{K}_g$. Planul cristalin pe care au loc aceste difracții care duc la interferențe constructive este dat de planul AB din figura 2.8.

2.4. Metode experimentale pentru studiul structurii cristaline

După cum s-a mai amintit, din punct de vedere clasic difracția radiațiilor X se poate explica prin acțiunea cîmpului electric (vectorul electronic) al undei electromagnetice (radiația X) asupra unui atom din cristal, în care produce o mișcare de oscilație a electronilor. În cazul unei împrăștieri elastice frecvența de oscilație a electronilor este egală cu cea a cîmpului electric, iar în cazul unei împrăștieri neelastice frecvențele sînt diferite. Radiațiile emisie în toate direcțiile de către acești electroni excitați vor interfera și se obțin acele figuri de difracție conforme cu condițiile de difracție a lui Bragg [2—5].

Radiațiile X sînt folosite la studiul structurii cristaline prin trei metode principale: metoda Laue, metoda cristalului rotitor și metoda pulberilor cristaline [2, 3].

2.4.1 Metoda Laue

Un eșantion cristalin (1 mm^3) este iradiat cu un fascicul de radiații X avînd un spectru continuu. Pentru a da diferite orientări cris-

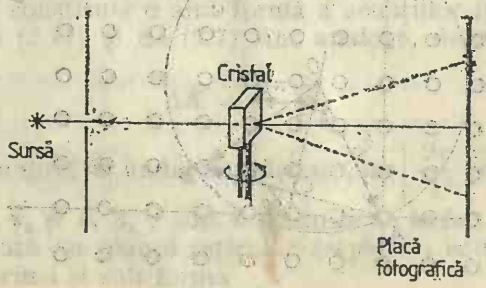


Fig. 2.9

lului față de direcția fasciculului incident, acesta este așezat pe un suport-goniometru. Fasciculul difractat cade pe o placă fotografică plană (fig. 2.9).

Pe placa fotografică apar la developare o serie de pete care reprezintă maximele de interferență ale radiațiilor X — reflectate de diferite plane și cu anumite lungimi de undă cerute de condiția Bragg.

Prin această metodă se determină orientarea planelor cristaline și simetria rețelei. Planele dintr-o zonă dau maximele de difracție dispuse după o dreaptă perpendiculară pe axa zonei. Planele zonale ale căror axe fac cu fasciculul incident unghiuri diferite de 90° vor forma o serie de maxime de difracție situate pe niște elipse care trec prin punctul de zero (pata fasciculului direct). Deoarece figura de difracție păstrează simetria cristalului, se poate determina ușor și simetria celulei elementare. Dacă figura prezintă o axă de simetrie de ordinul 6, cristalul este hexagonal, dacă axa de simetrie este de ordinul 4, cristalul este tetragonal, iar dacă pe lîngă axa de ordinul 4 mai cuprinde și una de ordinul 3, cristalul este cu simetrie cubică.

Cu metoda Laue nu se poate determina distanța interplanară deoarece același maxim poate proveni de la mai multe familii de plane.

2.4.2. Metoda cristalului rotitor

În această metodă cristalul, cu dimensiuni de aproximativ 1 mm, situat pe axa unei camere cilindrice de difracție, este supus acțiunii unui fascicul de radiații X monocromatice. Suportul de susținere a cristalului execută o mișcare de rotație uniformă, iar radiațiile difractate sînt înregistrate pe filmul aplicat pe suprafața interioară a pereților cilindrului (fig. 2. 10a).

Din intersecția fasciculului difractat cu pelicula, rezultă niște pete care sînt dispuse pe niște cercuri. În acest caz apar pete și nu linii continue, deoarece relația Bragg nu este satisfăcută de toate valorile unghiului dintre fasciculul incident și planele cristaline. În figura 2;10b, se prezintă figura de difracție pentru cristalul cubic. Dacă ne referim la ecuațiile (2.18), rezultă că vectorii fundamentali prin translație definesc o periodicitate în structura cristalină și în general se poate scrie

$$P(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = n\lambda, \tag{2.22}$$

unde P reprezintă perioada de identitate. În cazul fasciculelor perpendiculare pe direcția vectorului fundamental, vom avea

$$P\left(\cos\alpha - \cos\frac{\pi}{2}\right) = n\lambda$$

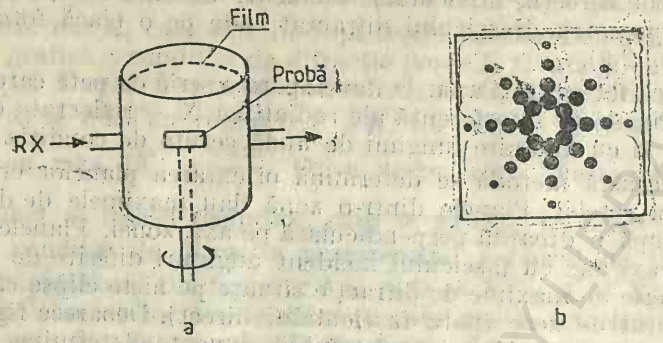


Fig. 2.10

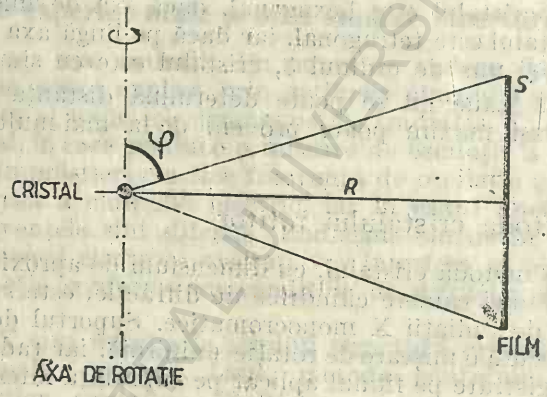


Fig. 2.11

sau

$$P \cos \alpha = n\lambda. \qquad (2.22)$$

Aceasta reprezintă ecuația unei suprafețe conice cu un unghi de deschidere de 2α. Din figura 2.11 rezultă că în cazul unui cristal cubic (cazul cel mai simplu), dacă axa de rotație este paralelă cu a_3, atunci $P = a_3 = a$, iar n este egal cu indicele Miller l și se poate scrie

$$a \cos \alpha = a \cos (90° - \varphi),$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{S}{R}.$$

Distanța dintre liniile paralele de pe röentgenogramă este $2S$, iar R este raza camerei cilindrice.

Pentru a determina dimensiunile celulei elementare din sistemul cubic, de exemplu, se obține röentgenograma de rotație în

jurul direcției [100]. La sistemul hexagonal și tetragonal se obțin, în același scop, röentgenogramele pentru direcțiile [100] și [001], iar la romboedric, rombic și monoclinic în jurul direcțiilor [100], [010] și [001]. Numărul atomilor pe o celulă elementară N se determină din relația

$$N = \frac{\rho \cdot V}{A \cdot \rho_H}, \tag{2.24}$$

unde ρ este densitatea substanței, ρ_H greutatea specifică a hidrogenului, A — masa atomică sau moleculară — și V volumul celulei elementare. Pentru calculul distribuției spațiale a atomilor în celula elementară se procedează astfel: se determină intensitatea relativă a maximelor de interferență pe cale experimentală și se propune o distribuție spațială, calculîndu-se care ar trebui să fie intensitatea relativă de interferență în acest caz. Din compararea intensităților măsurate și a celor calculate ne putem da seama în ce măsură modelul propus se apropie de cel real.

2.4.3. Metoda pulberilor cristaline

Un fascicul de radiații X — monocromatic și suficient de îngust — cade pe o probă policristalină, constituită din cristalite foarte fine și orientate în toate direcțiile posibile. Această metodă se folosește sub diferite variante.

2.4.4. Metoda Debye-Scherrer

Proba policristalină este fixă sau este antrenată într-o mișcare de rotație lentă în jurul axei probei. Maximele de difracție sînt înregistrate pe o peliculă fotografică așezată pe un cilindru coaxial cu axa probei. Proba este antrenată în mișcare de rotație pentru ca procentul de cristalite care provoacă difracția să crească pînă la 34%, față de procentul de 10% de participare în cazul cînd proba este fixă. Intensitatea liniilor de difracție și lățimea lor scad cu creșterea razei R a camerei de difracție sau cu scăderea razei r a probei de studiat. O dată cu creșterea lărgimii liniilor de difracție scade puterea de rezoluție. Deoarece lărgimea liniilor de difracție variază cu $\frac{1}{R}$ și cu r, iar intensitatea liniilor cu $\frac{1}{R^2}$ și cu r^3, se poate ajunge la o situație cînd raza optimă a probei trebuie să fie egală cu inversul coeficientului liniar de absorbție. Camera Debye-Scherrer poate avea un diametru de 57 mm pînă la 114 mm, iar fanta de trecere a radiațiilor X o lărgime de 0,5 — 1 mm.

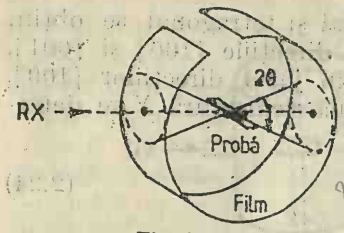


Fig. 2.12

Schema unei camere Debye-Scherrer este dată în figura 2.12. În figura 2.13 este dată o röentgenogramă cu proba fixă, a pulberii de cuarț, cu indicii planelor respective și picurile corespunzătoare.

Timpul de expunere depinde de natura probei. Astfel, la pulberile metalice timpul de expunere variază de la 15 minute la 2 ore. La sărurile simple și la unele minerale acest timp este de la 10 minute la 4 ore, iar la compușii anorganici complecși și la cei organici, timpul de expunere variază de la 20 minute la 8 ore.

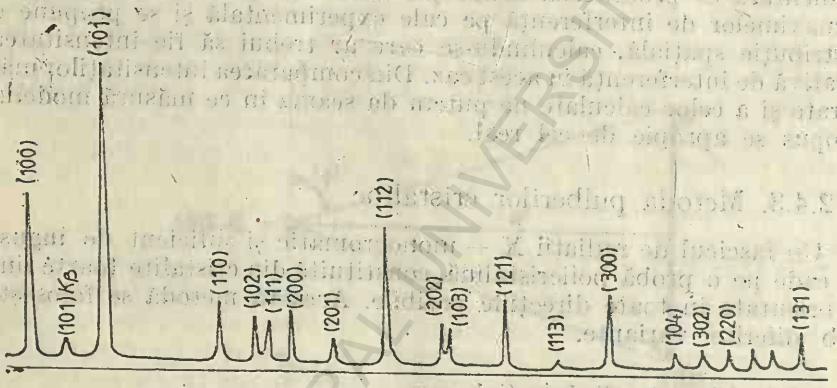


Fig. 2.13

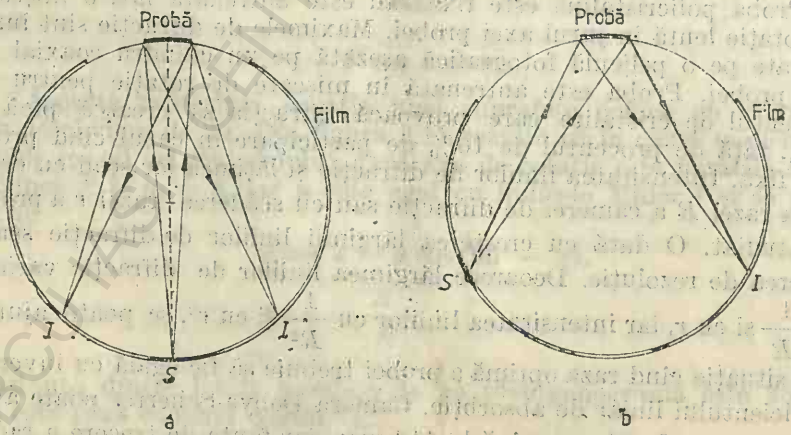


Fig. 2.14

2.4.5. Metoda Seelman-Bohlin

În această metodă se realizează de fapt o imagine a unei surse de radiații X punctiforme prin reflexia pe planele cristaline ale probei. Camera Seelman-Bohlin se poate construi cu focalizare simetrică sau asimetrică. În ambele variante sursa trebuie să fie cît mai punctiformă posibil și în acest scop se așază pe un suport circular în timp ce filmul fotografic se așază în altă regiune a aceluiași cerc, unde cad razele difractate. În figura 2.14a se dă schema unei camere Seelman-Bohlin simetrice, iar în figura 2.14b schema unei camere asimetrice.

Camerele de difracție cu focalizare tip Seelman-Bohlin prezintă avantajul că se pot înregistra maxime de difracție pentru unghiuri cu o gamă largă de valori. În montajul asimetric se obțin spectre de difracție pentru unghiuri mari, în timp ce cu montajul simetric aceste spectre se obțin pentru unghiuri relativ mici; ca dezavantaje menționăm că spectrele nu sînt complete, iar proba trebuie să aibă o granulație mică ($Ø \approx 5\ \mu m$).

Un difractometru de radiații X este în principiu o cameră Seelman-Bohlin asimetrică, în care pelicula fotografică este înlocuită cu un contor Geiger-Müller care se deplasează pe o traiectorie circulară. Proba este plană și execută o mișcare de rotație o dată cu detectorul în jurul aceleiași axe; detectorul se mișcă cu o viteză de rotație de două ori mai mare decît cea a probei. Această mișcare concomitentă a probei și a detectorului este echivalentă, în cazul unui fascicul de radiații X cu aceeași direcție, cu variația razei cercului de focalizare.

În acest procedeu se pot obține maxime de difracție pentru unghiul 2θ de la 0° la 165°, iar focalizarea prezintă o divergență orizontală maximă de 1,5° și o divergență verticală maximă de 3°. Poziția și forma maximelor de difracție sînt modificate de următorii factori: sursă de radiație nepunctiformă, probă plană în locul celei curbe, divergență mare pe verticală și absorbția radiației incidente și a celei împrăștiate de către probă.

Prin metoda pulberilor, sub diferite variante, se pot stabili:

— parametrii celulei elementare, gradul de umplere a celulei elementare cu atomi precum și identificarea sistemului cristalin;

— tipurile de defecte de structură și textura structurii cristaline;

— compoziția probelor respective în procente.

Pentru a determina distanța interplanară d_{hkl}, trebuie cunoscut unghiul θ. Acest unghi se determină din distanța sau arcul S dintre două linii (maxime) de difracție de pe clișeul figurii de difracție;

urătorile acestor distanțe se fac cu ajutorul unui vernier. Observînd pelicula prin transparență (negatoscop), vom determina

$$\theta = \frac{1}{4R} S \text{ (radiani)}, \tag{2.25}$$

R fiind raza camerei de difracție; θ fiind determinat, d_{hkl} se deduce din relația lui Bragg. Fiecare maxim de difracție are un unghi Bragg (θ) corespunzător.

Prin indexarea imaginii de difracție se înțelege determinarea pentru fiecare linie de difracție a indicilor (hkl) ce definesc planul (familia de plane) care a provocat acest maxim. Pentru rețeaua cubică se folosește relația

$$d_{hkl} = a\,[h^2 + k^2 + l^2]^{-\frac{1}{2}}, \tag{2.26}$$

unde a este parametrul celulei elementare. Practic, se obțin niște linii cu relația $a = f(d)$ pentru mai multe valori ale combinației (hkl) și a lui a. Cu ajutorul unei rigle pe care sînt trecute valorile lui d la scara graficului construit, se determină indicii (hkl). Pentru celelalte tipuri de structuri cristaline se folosește același procedeu, plecînd de la relațiile dintre distanța d și parametrii celulei elementare în cazul respectiv. Din lărgimea maximelor de difracție se pot deduce dimensiunile medii (D) ale cristalitelor considerate sferice, folosind relația

$$D_{hkl} = \frac{C\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta}, \tag{2.27}$$

unde θ este unghiul Bragg corespunzător picului, $\beta_{1/2}$ este lărgimea picului de difracție (exprimată în grade), măsurată la jumătate din înălțimea picului, C este o constantă care depinde de forma cristalitelor, iar λ lungimea de undă a radiației X folosite. Dimensiunea D trebuie înțeleasă ca dimensiune medie a cristalitelor măsurată pe direcția normală planelor cristaline (hkl). Această definiție permite să se ia pentru C valoarea de aproximativ 0,9.

Cristalitele texturate (orientate) din proba policristalină provoacă niște „spoturi" de difracție care se suprapun peste figurile de difracție ale cristalitelor orientate haotic. Direcția de texturare se poate deduce din numărul și poziția acestor „spoturi".

Figurile de difracție obținute prin metoda pulberilor pun în evidență eventualele deformări care există în structura cristalină. Astfel o deformare de alunecare de-a lungul unei direcții, se recunoaște din deplasarea distribuției intensităților în maximele de difracție. La o modificare a parametrilor celulei elementare linia fundamentală de difracție este însoțită de niște linii „satelit". Din po-

ziția și intensitatea „sateliților" ce însoțesc liniile fundamentale date de planele (*hkl*) ale cristalului nedeformat se pot determina modificările parametrilor respectivi.

Fenomenul de difracție a radiațiilor X pe pulberi permite să se facă o analiză calitativă și cantitativă, stabilindu-se componentele cu structură cristalină distinctă și proporțiile acestor componente. Pentru analiza calitativă în sensul arătat, se pot folosi fișele ASTM (American Society for Testing Materials) care au început să fie publicate și catalogate din 1942. O fișă ASTM cuprinde nouă rubrici, în care sînt trecute: valorile distanței interplanare pentru liniile de difracție cele mai intense; intensitățile relative ale acestor linii de difracție în raport cu intensitatea cea mai mare observată; indicații privind metodele experimentale folosite la studiul substanței și referințele bibliografice; valorile parametrilor celulei primitive, grupa spațială, elementele de simetrie și referință bibliografice; proprietățile optice și referințele bibliografice; indicații cu privire la analiza chimică și unele tratamente chimice, termice și mecanice la care a fost supusă substanța; formula chimică și denumirea substanței, după caz se dă denumirea mineralului sau formula structurală a compusului organic; tabelul valorilor d_{hkl} în ordinea descrescătoare cu indicarea intensităților relative și a planelor cristaline reflectante corespunzătoare.

2.4.6. Difracția electronilor

Lungimea de undă λ a undei de Broglie asociată electronului depinde numai de potențialul de accelerare

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}}, \tag{2.28}$$

dacă se neglijează efectul relativist. La potențialul de accelerare $U = 100$ KV, se obține $\lambda = 0{,}037$ Å, deci o valoare de ordinul celor mai mici distanțe interatomice. Camerele de difracție electronică

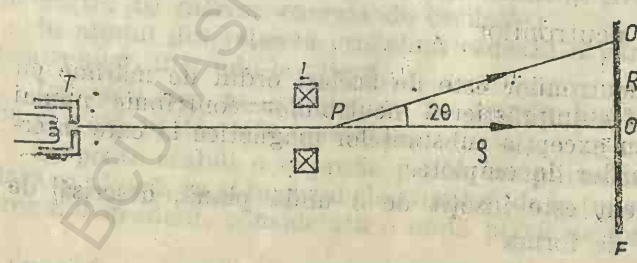


Fig. 2.15

Fig. 2.16

cuprind, într-un spațiu vidat, un tun electronic T, o lentilă electronică L, proba de studiat P și ecranul fluorescent sau placa fotografică F.

În figura 2.15 sînt date aceste elemente; direcția fasciculului electronic difractat este PO_1 și a celui direct PO. Se observă că

$$R = \rho \operatorname{tg} 2\theta. \tag{2.29}$$

Cu R și ρ cunoscute se determină valorile lui θ pentru maximul respectiv și din relațiile lui Bragg se determină distanța interplanară (d_{hkl}). Deoarece λ este relativ foarte mică și pentru unghiuri θ de asemenea mici, din relația (2.29) și din legea lui Bragg rezultă

$$R \cdot d_{(hkl)} = \rho\lambda. \tag{2.30}$$

Electronogramele se pot obține prin transmisie sau prin reflexie, primul procedeu fiind cel mai folosit.

Probele sînt de obicei sub formă de folii (straturi subțiri).

Electronogramele unor eșantioane monocristaline sînt formate dintr-o pată centrată dată de fasciculul direct și o serie de pete (puncte) distribuite după anumite simetrii. Electronograma poate fi considerată ca o proiecție nedeformată a rețelei reciproce. În figura 2.16 se dă o astfel de electronogramă pentru o lamelă de grafit orientată perpendicular pe fasciculul de electroni.

În cazul foliilor foarte subțiri electronogramele prezintă în locul punctelor niște linii scurte sau întrerupte. De pe electronogramă se determină mărimea lui R și din relația (2.30) se deduce $d_{(hkl)}$, dacă produsul $\rho\lambda$ este determinat din electronograma altui cristal cunoscut.

Electronogramele foliilor policristaline prezintă o serie de cercuri concentrice cu o pată centrală produsă de fasciculul direct. În metodele electronografice, timpul de expunere este mai scurt decît în cele röentgenografice.

2.4.7. Difracția neutronilor

Unda asociată neutronilor este de același ordin de mărime cu constanta rețelei. La împrăștierea neutronilor contribuie numai nucleele atomilor, cu excepția substanțelor magnetice la care intervin electronii păturilor incomplete.

Neutronul incident este însoțit de o undă plană, descrisă de funcția de undă ψ de forma

$$\psi \simeq \exp\,[i(\vec{K} \cdot \vec{r})]. \tag{2.31}$$

Unda împrăștiată, de forma unei unde sferice, se poate exprima prin

$$\psi = -\frac{b}{r}\exp\left[i(\vec{K}\cdot\vec{r})\right], \tag{2.32}$$

unde $\vec{r}$ este vectorul de poziție al punctului de absorbție, iar b se numește lungime de difuzie și este o mărime complexă. Neutronii incidenți deplasîndu-se cu viteza $\vec{v}$, vor crea un flux

$$v\cdot|e^{i\vec{K}\vec{r}}| = n \text{ (neutroni/s)}. \tag{2.33}$$

Fluxul neutronilor împrăștiați, conținuți într-o sferă de rază r cu originea în centrul nucleului, este dat de relația

$$4\pi r^2\cdot v\left|\frac{b}{r}\exp\left(i\vec{K}\vec{r}\right)\right|^2 = 4\pi n|b|^2 \text{ (neutroni/s)}. \tag{2.34}$$

Secțiunea eficace de împrăștiere a nucleului, în acest caz, va fi

$$\sigma_{\text{împ}} = \frac{\text{fluxul neutronilor împrăștiați}}{\text{fluxul neutronilor incidenți}} =$$

$$= \frac{4\pi n}{n}\cdot|b|^2 = 4\pi|b|^2. \tag{2.35}$$

Între nucleul liber și neutron au loc interacțiuni elastice, iar cele între nucleul legat și neutron sînt neelastice. Din această cauză, secțiunea de împrăștiere în cele două cazuri este diferită și avem expresia

$$\sigma_{\text{liber}} = \left(\frac{A}{A+1}\right)^2\sigma_{\text{legat}}, \tag{2.36}$$

unde A este masa atomică.

Interacțiunea neutronilor cu rețeaua cristalină, deci cu un grup de atomi legați, poate avea loc în două moduri:

a) o parte din energia neutronilor incidenți trece asupra atomilor și aceștia își măresc energia de oscilație;

b) atomii din rețeaua cristalină cedează o parte din energia lor neutronilor, mărindu-le viteza.

Interacțiunea neutronilor cu un număr limitat de atomi, deci cu o masă finită, este neelastică.

Se poate stabili o expresie pentru amplitudinea de împrăștiere, dacă se pleacă, ca și în cazul electronilor, de la funcția de undă a neutronului incident, considerată o undă plană de forma

$$\psi \simeq \exp\left[i(\vec{K}\cdot\vec{r})\right].$$

Dacă $\vec{\rho}$ este vectorul de poziție al nucleului față de coordonatele de origine, iar $\vec{K}$ și $\vec{K}'$ vectorii de undă (de propagare) ai neutronilor incidenți și împrăștiați, atunci funcția de undă a neutronilor împrăștiați devine

$$\psi = \exp\left[i(\vec{K}\cdot\vec{r})\right] - \sum_{\rho}\frac{b_\rho}{r}\exp\left[i(\vec{K}\cdot\vec{r})\right]\cdot\exp\left[\vec{i}_\rho\,(\vec{K}-\vec{K}')\right]. \quad (2.37)$$

La o distanță unitate față de nucleul împrăștietor, amplitudinea undei împrăștiate este dată de expresia

$$a = -\sum_{\rho} b_\rho \exp\left[\vec{i\rho}\,(\vec{K}-\vec{K}')\right] \quad (2.38a)$$

sau

$$a = -\sum_{\rho} b_\rho \exp\left[2\pi i\left(\frac{hx}{a_1}+\frac{ky}{a_2}+\frac{lz}{a_3}\right)\right], \quad (2.38b)$$

unde x, y, z sînt coordonatele carteziene ale nucleului, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vectorii fundamentali, iar (h, k, l) sînt indicii Miller după o direcție perpendiculară pe planul de reflexie.

În cazul unei rețele care posedă un moment magnetic permanent, are loc și o interacțiune între momentele magnetice ale atomilor și neutronilor. În substanțele feromagnetice, la saturație, momentele magnetice sînt orientate paralel și se definește astfel o rețea a momentelor magnetice.

În substanțele antiferomagnetice se formează două subrețele cu momente magnetice orientate antiparalel. Interacțiunea elastică, de tip magnetic, a neutronilor, cu atomii rețelei cristaline produce pe neutronogramă niște maxime suplimentare, care pot fi suprapuse celor de la împrăștierea nucleelor sau pot fi separate. Din fenomenele de împrăștiere elastică ale neutronilor de către atomii rețelei cristaline se pot determina: a) pozițiile atomilor elementelor vecine din tabelul periodic în celula elementară a unor aliaje: b) pozițiile elementelor ușoare în celula elementară, deoarece în cazul radiațiilor X aceste elemente prezintă aceeași secțiune eficace; c) structurile magnetice ale substanțelor fero — și antiferomagnetice folosindu-se și fascicule de neutroni polarizați.

2.4.8. Efectul Mössbauer

În principiu, efectul Mössbauer, constă în emisia și absorbția de fotoni, fără recul. Dacă se consideră că emițătorul este un corp

solid cu un număr mare de oscilatori liniari, independenți, atunci probabilitatea f, ca emisia să se producă fără recul, va fi

$$f = \exp\left(-\frac{R}{K_B\theta_E}\right), \tag{2.39}$$

unde $K_B\theta_E = \hbar\omega_E$ reprezintă energia minimă care poate fi cedată corpului solid, iar R este energia de recul. Probabilitatea de absorbție fără recul este definită în mod analog de un factor f'.

Efectul Mössbauer realizat experimental în diferite variante, poate furniza o serie de informații asupra structurii corpului solid. Din lărgimea și intensitatea liniilor de absorbție sau de emisie se pot căpăta informații asupra dinamicii rețelei cristaline și asupra fenomenelor de difuzie a unor atomi. Se pot determina, de asemenea, cîmpurile interne (cîmpurile cristaline), iar din mărimea factorului f și din variația acestuia cu temperatura s-au determinat unele tipuri de defecte cristaline.

Spectrometria Mössbauer este folosită și în studiul unor proprietăți ale straturilor subțiri.

BIBLIOGRAFIE

1. Bragg, W.H., „Proc. Comb. Phil. Soc.", 17, 43, 1913.
2. Bally, D., *Metode fizice în studiul corpului solid*, Ed. Did. și Ped., București, 1966.
3. Nicolaescu, I.I., *Metode experimentale de studiu a corpului solid*, Univ. Iași, 1974.
4. Verma, A.R., *Crystal Growth and Dislocations*, Butterworths Sci. Publ., London, 1953.
5. Azaroff, L.V., *Introduction to solids*, McGraw Hill Book Co., New York, London, 1960.

BCU IAȘI | CENTRUL UNIVERSITAR

Capitolul 3

DEFECTE ÎN STRUCTURA CRISTALINĂ

3.1. Introducere

Structura cristalină ideală, la care ne-am referit pînă acum, prezintă o repartiție a ionilor perfect regulată, conform cu tipul de simetrie cristalină și o periodicitate prin translație nelimitată. Cristalele reale, întîlnite în natură sau crescute în laborator, prezintă totdeauna o serie de abateri de la aceste proprietăți. Astfel, cristalul realavînd un volum limitat, simetria de translație este distrusă pe suprafața cristalului. Se știe, de asemenea, că ionii rețelei cristaline nu ocupă poziții fixe, ci execută oscilații în jurul acestor poziții fixe.

Pe lîngă aceste defecte, cristalele prezintă o serie de defecte care constau din modificarea acelei structuri cristaline ideale și care sînt denumite „defecte structurale".

Defectele structurale pot fi clasificate pe considerente geometrice și avem : defecte zerodimensionale (punctiforme), defecte monodimensionale (liniare,) defecte bidimensionale.

3.2. Defecte zerodimensionale (punctiforme)

Acest tip de defecte cuprinde vacanțe de rețea (nod vacant), atomi interstițiali, atomi de impurități și chiar grupări de defecte punctiforme.

Ne vom ocupa de defectele punctiforme, cunoscute sub denumirea de defecte Schottky și defecte Frenkel. Datorită agitației termice sau altor cauze, ionii din nodurile rețelei pot fi deplasați la suprafața cristalului și apar vacanțe (noduri vacante) denumite defecte Schottky Acest tip de defecte se întîlnesc mai des în metale.

Să considerăm că avem un număr N de ioni în cristal și un număr n de vacanțe. Dacă pentru deplasarea unui ion dintr-un nod la suprafața cristalului este necesară o energie E_s (energia de activare a acestui tip de defect), pentru cele n vacanțe va fi necesară o energie nE_s.

Entropia cristalului real este mai mare decît cea a cristalului ideal, datorită creșterii dezordinii, și avem

$$S = S_0 + S(n). \tag{3.1}$$

Dar,

$$S(n) = K_B \ln W(n),$$

unde $W(n)$ reprezintă probabilitatea termodinamică, adică numărul de stări microscopice care pot realiza o stare macroscopică dată. În cazul de față, numărul de configurații în care pot fi așezate cele n vacanțe față de cei N ioni, este dat de expresia

$$W(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}. \tag{3.2}$$

Variația energiei libere a cristalului real față de cea a cristalului ideal va fi

$$F = U - TS(n)$$

sau

$$F = nE_S - K_B T \ln \frac{N!}{n!\,(N-n)!}. \tag{3.3}$$

Folosind relația de aproximație a lui Stirling, $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$, valabilă pentru valori mari ale lui N, și efectuînd derivata, obținem

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = E_S - K_B T \ln \frac{N-n}{n}.$$

La echilibru termodinamic, trebuie să avem condiția

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0$$

și rezultă

$$\ln \frac{n}{N-n} = -\frac{E_S}{K_B T}.$$

Deoarece $n \ll N$, se poate scrie

$$n = N \cdot e^{-\frac{E_S}{K_B T}}, \tag{3.4}$$

adică numărul de vacanțe n crește exponențial cu temperatura, deoarece $E_S > 0$. La metale, energia de activare a defectelor Schottky este de ordinul 1 eV. Pentru o temperatură de 1000 K rezultă

$$\frac{n}{N} \approx 10^{-5},$$

adică la această temperatură proporția de defecte Schottky într-un cristal ar fi de ordinul lui 0,001 %. În cristalele de NaCl, $E_S \simeq 2{,}02$ eV, iar la temperatura camerei $n \approx 10^6$ cm^{-3}. În aceste cristale și în cristalele ionice în general, se formează vacanțe pozi-

tive și negative care se neutralizează pe suprafața cristalului, menținînd astfel o suprafață neutră. Numărul perechilor de defecte Schottky n_p este dat de relația

$$n_p \simeq N \cdot e^{-\frac{E_S}{2K_BT}}. \qquad (3.5)$$

Concentrația defectelor Schottky se poate determina prin difracție de radiații X. Concentrația relativă $\frac{n}{N}$ a nodurilor vacante se determină din variația relativă a constantei rețelei cristaline $\frac{\Delta a}{a}$, deoarece la deplasarea ionilor din interiorul cristalului spre exterior, volumul se modifică.

Prin deplasarea unui ion din nodul rețelei cristaline într-o poziție situată între alte două noduri (interstițiu), apare un atom interstițial. Defectul format dintr-o vacanță și un atom interstițial este denumit defect Frenkel. Notăm cu N' numărul ionilor din cristal, cu N' numărul de poziții interstițiale și cu n numărul de atomi interstițiali. În ipoteza că defectele Frenkel nu interacționează între ele, variația energiei libere a cristalului real față de cea a cristalului ideal este dată de relația

$$F = nE_F - K_BT \ln W_F, \qquad (3.6)$$

unde E_F este energia de activare a defectului Frenkel, iar W_F probabilitatea termodinamică, adică numărul total de configurații posibile în care pot fi plasați atomii interstițiali în rețeaua cristalină respectivă. Această posibilitate este dată de relația

$$W_F = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n!(N'-n)!}$$

Aplicînd condiția de echilibru termodinamic $\left(\frac{\partial E_F}{\partial n}\right)_T = 0$ și folosind relația lui Stirling, rezultă pentru cazul $n \ll N$ și $n \ll N'$, expresia

$$n = (NN')^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_F}{2K_BT}}. \qquad (3.7)$$

Concentrația defectelor punctiforme în cristalele ionice s-a determinat din măsurătorile de conductibilitate ionică. S-a ajuns la concluzia că în halogenurile alcaline pure predomină defectele Schottky, în timp ce în halogenurile de argint pure predomină defectele Frenkel. Pentru studiul defectelor punctiforme s-au folosit halogenurile alcaline cu unele impurități bivalente, de exemplu cristalele de KCl

cu impurități de CaCl. Din măsurătorile experimentale s-a stabilit că [1]:

1) la temperatura camerei, conductibilitatea ionică a acestor cristale este direct proporțională cu concentrația elementelor bivalente;

2) deasupra unei temperaturi, relativ ridicată și care depinde de la caz la caz de concentrația ionilor bivalenți, conductibilitatea ionică nu mai depinde de prezența impurităților;

3) căldura specifică a rețelei cristaline crește o dată cu creșterea concentrației defectelor punctiforme.

În altă ordine de idei, deoarece concentrația defectelor punctiforme nu este uniformă pe întreg volumul cristalului, apare un flux de defecte datorită gradientului de concentrație. Numărul de impurități care trec prin unitatea de suprafață în unitatea de timp este dat, după legea lui Fick, de relația

$$i = -D \operatorname{grad} N, \tag{3.8}$$

unde N este concentrația impurităților, iar D este constanta de difuzie sau difuzivitatea. Constanta D variază cu temperatura după o lege de forma

$$D = D_0 e^{-\frac{H}{K_B T}}, \tag{3.9}$$

unde H este energia de activare (E_s sau E_F) a defectelor respective. În fenomenele de difuzie ale defectelor punctiforme, atomii trebuie să se deplaseze, depășind bariera de potențial creată de atomii vecini. Probabilitatea ca un atom să depășească bariera de potențial în unitatea de timp, este

$$P \simeq \nu \cdot e^{-\frac{E}{K_B T}}, \tag{3.10}$$

unde ν este frecvența oscilațiilor atomice, iar P este denumită frecvență de escaladare (de salt).

Dacă N este numărul de atomi dintr-un plan reticular, iar $\left(N + a\frac{dN}{dx}\right)$ numărul de atomi dintr-un plan la distanța a, atunci numărul de defecte în cele două plane va fi $N \cdot a$ și $\left(N + a\frac{dN}{dx}\right) a$. Prin unitatea de suprafață, în unitatea de timp, va trece un număr de defecte $P \cdot a^2 \cdot \frac{dN}{dx}$. Pentru ionii interstițiali, constanta de difu-

z o D_i se poate exprima prin relația

$$D_i \simeq P \cdot a^2 = e^{-\frac{E}{K_B T}} \cdot \nu \cdot a^2. \tag{3.11}$$

Pentru constanta de difuzie a celor două tipuri de defecte punctiforme se folosește expresia

$$D = z \cdot D_i = z\nu a^2 e^{-\frac{E}{K_B T}}, \tag{3.12}$$

unde z este numărul de internoduri în care poate să treacă ionul. Cu această relație se poate stabili o expresie pentru conductivitatea ionică σ_i. Folosind relația lui Einstein,

$$eD = K_B T \cdot \mu,$$

pentru mobilitatea defectelor μ rezultă expresia

$$\mu = \frac{e \cdot z\nu \cdot a^2}{K_B T} e^{-\frac{E}{K_B T}}, \tag{3.13}$$

iar pentru σ_i avem

$$\sigma_i = n \cdot e \cdot \mu = \frac{N_0 e^2 z a^2}{K_B T} e^{-\frac{B}{K_B T}}. \tag{3.14}$$

La cupru pur s-a găsit pentru energia de escaladare (difuzie) a atomilor interstițiali o valoare de 5—6,6 eV, iar pentru difuzia vacanțelor o energie de 2,4—2,7 eV. În cazul Li și Na s-a găsit din lărgimea liniei de rezonanță nucleară funcție de temperatură, energia de escaladare (difuzie) de 13,2 kcal/mol și 10,4 kcal/mol.

Defectele de rețea sînt responsabile în multe cazuri și de apariția culorii unor cristale transparente. Astfel, în cazul unui cristal de halogenură alcalină, care este transparent în spectrul vizibil, dacă se încălzește într-o atmosferă cu vapori ai metalelor alcaline sau se iradiază cu radiații X, iau naștere vacanțe de ioni negativi (centre pozitive), la care se asociază un electron și formează un centru de culoare F (Farben — culoare), care absoarbe în domeniul vizibilului. Centrele de culoare F au fost identificate de către De Boer și existența lor este susținută de către unele constatări experimentale:

a) benzile de energie de absorbție, corespunzătoare centrelor F, sînt caracteristice cristalului și nu atomilor din vaporii în care a fost încălzit cristalul;

b) cristalele colorate prin exces de atomi alcalini conțin aproximativ $10^{16} - 10^{19}$ atomi de metal pe cm^3;

c) cristalele colorate prin acțiunea unor factori (impurități sau radiații X) sînt mai puțin dense decît cele incolore; această consta-

tare este în acord cu faptul că introducerea de vacanțe micșorează densitatea;

d) cristalele cu centre de culoare F pot fi decolorate prin iradierea cu radiații din banda de absorbție corespunzătoare;

e) susceptibilitatea magnetică a unui centru F este foarte apropiată de cea asociată spinilor electronici.

Cu centrele de culoare F se poate explica variația factorului Landé (g) la cristalele în cauză, deoarece acest factor este o măsură a separației nivelurilor energetice pe unitatea de cîmp magnetic. Se explică, de asemenea, forma și lărgimea liniei de absorbție în rezonanța de spin, datorită interacțiunilor hiperfine între momentele magnetice nucleare și cele electronice.

Dacă cristalele cu centre F sînt iradiate cu radiații electromagnetice, iau naștere electroni liberi, care, fiind captați de centrele F, formează noi centre de culoare F'. Un centru F, asociat cu o vacanță de anioni, formează centrele R_1. Două centre F conjugate formează centrul de culoare R_2. O pereche de vacanțe de semne contrare, asociate la un centru F formează centrul de culoare M.

Prin încălzirea unui cristal de halogenură alcalină în vapori de halogeni se va introduce un exces de halogeni, care va produce centre de culoare, simetrice cu cele obținute prin excesul de metale alcaline. Aceste centre vor conține goluri în loc de electroni, căci atomii ihalogenilor au cîte un electron mai puțin față de ionii corespunzători n starea normală. După cum un electron în exces este atras de o vacanță anionică, tot așa, un gol va fi atras de o vacanță cationică.

Surplusurile de halogeni în cristale de KBr și KI provoacă niște benzi de absorbție în ultraviolet, cunoscute sub numele de benzi V. Centrele de culoare V se comportă în unii compuși ca niște ioni negativi, iar în alte situații ca niște ioni pozitivi. Defectele simetrice cu centrele F sînt centrele V_1, cele simetrice cu R_1 și R_2 sînt centrele V_2 și V_3, iar cele simetrice cu M sînt centrele V_4.

3.3. Defecte monodimensionale (liniare)

Acest tip de defecte cuprinde dislocațiile, care sînt cel mai des întîlnite și șirul de vacanțe sau șirul de atomi interstițiali. Sub acțiunea forțelor exterioare, cristalele suferă unele deformații care pot fi reversibile (elastice) sau ireversibile (plastice). În cazul din urmă, planele reticulare se deplasează unele față de altele prin apariția unor tensiuni de forfecare, care determină o deformație elastică de forfecare. În cazul deformațiilor elastice de forfecare mici, tensiunea elastică corespunzătoare, σ, este dată de relația

$$\sigma = G\frac{x}{a}, \qquad (3.15)$$

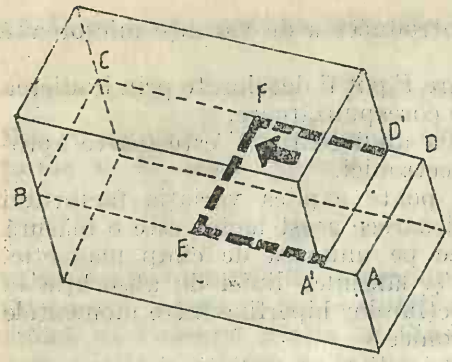


Fig. 3.1

unde a este distanța interplanară, x este deplasarea unui plan reticular față de vecinul imediat, iar G modulul de forfecare.

Am amintit aceste noțiuni, deoarece, în mod obișnuit, dislocația se definește prin linia care desparte în două planul de alunecare, partea alunecată de cea nealunecată. În figura 3.1 dislocația este reprezentată prin segmentul EF.

În alt mod, prezența unei dislocații se poate caracteriza astfel: se consideră o rețea bidimensională, în care se delimitează un circuit închis $ABCD$ care cuprinde după AB un număr n de distanțe atomice, iar după BC un număr m de distanțe atomice. După CD și DA vom avea $(-n)$ și respectiv $(-m)$ distanțte atomice (tig. 3.2).

Dacă circuitul $ABCD$ se închide perfect, ca în figura 3.2a, cristalul nu conține dislocații. Dacă circuitul nu se închide perfect, ca în figura 3.2b, cristalul conține o dislocație caracterizată prin distanța $\overrightarrow{AA'} = \vec{b}$. Această neînchidere a circuitului se datorește faptului că a apărut un nou plan reticular pe o porțiune din cristal, cauzînd deformarea celorlalte plane reticulare. Vectorul $\vec{b}$ se numește vector Burgers.

În cristalele tridimensionale se poate defini o dislocație marginală sau dislocație Taylor, în care deplasarea dislocației se face perpendicular pe vectorul Burgers și o dislocație elicoidală (spiralică) sau

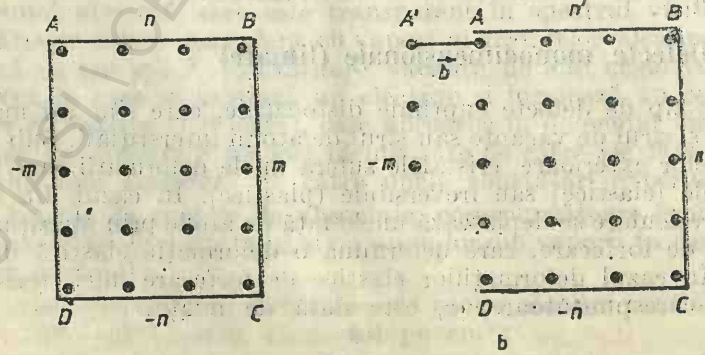


Fig. 3.2

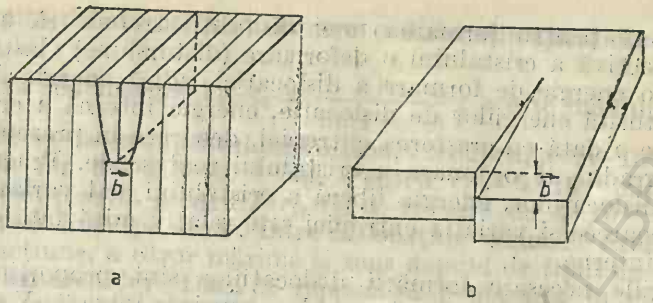


Fig. 3.3

dislocație Burgers, care se deplasează paralel cu vectorul Burgers. Aceste două tipuri de dislocații sînt reprezentate în figura 3.3. a,b.

Dislocațiile marginale (Taylor) cuprind un semiplan reticular „suplimentar", introdus pe o porțiune de cristal. Prin inserția acestui semiplan reticular, într-o regiune a cristalului, apare o „comprimare", iar în cealaltă, o „extindere". În acest caz, dislocația (linia de dislocație) este perpendiculară pe direcția de alunecare.

Dislocația elicoidală poate fi imaginată ca o aranjare elicoidală, a planelor nodale, astfel încît aceste plane își modifică continuu orientarea la un înconjur complet al liniei de dislocație. După sensul înfășurării, se distinge o dislocație elicoidală pozitivă și alta negativă.

Dacă direcția dislocației (linia de dislocație) face cu vectorul Burgers un unghi cuprins între 0° și 90°, se definește o dislocație mixtă sau dislocație compusă.

Obișnuit, în cristale apar dislocații de ambele tipuri, egale ca număr sau diferite, care se pot compune. Compunerea dislocațiilor înseamnă de fapt sumarea vectorilor Burgers, ajungîndu-se la o lege analoagă cu cea de la curenții derivați, legea lui Kirchoff pentru dislocații,

$$\vec{b} = \sum_i \vec{b}_i.$$

Grafic această lege este reprezentată în figura 3.4.

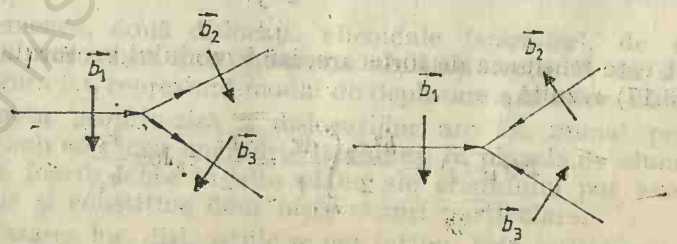


Fig. 3.4

Deoarece pentru formarea unei dislocații trebuie să apară în zona respectivă a cristalului o deformare (distorsiune) elastică, este necesară o energie de formare a dislocației, adică energia de dislocație. Datorită energiilor de dislocație, energia internă a cristalului real crește o dată cu creșterea entropiei, deoarece în prezența dislocațiilor, gradul de ordonare a cristalului real scade. Practic, prin apariția dislocațiilor, energia liberă a cristalului real variază foarte puțin, deoarece și variația entropiei este relativ mică față de cea a energiei interne.

Energiile necesare formării dislocațiilor sînt proporționale cu pătratul vectorului Burgers și au valori cuprinse între 3 eV și 12 eV. De exemplu, la aluminiu $E_D = 3$ eV, iar la wolfram $E_D = 12$ eV. Datorită valorilor relativ mari ale energiilor dislocațiilor, concentrația acestora nu depinde, în mod practic, de temperatură.

Prezența unei dislocații provoacă un deranjament în ordonarea regulată a atomilor din rețeaua cristalină și această regiune este denumită nucleul dislocației. Modificarea energiei în zona dislocației se datorește energiei de deplasare a atomilor din pozițiile regulate, la care se adaugă energia tensiunilor elastice pentru aceeași zonă în stare normală.

Să considerăm un cristal cilindric, de rază r_1, în care apare o dislocație care provoacă o perturbație pe o rază r_2. Fie T_x, T_y și T_z forțele care acționează pe unitatea de arie, iar u, v și w deplasările atomilor după cele trei direcții x, y, z, față de pozițiile în stare normală, fără dislocație. Lucrul mecanic de deplasare W_d este dat de relația

$$W_d = \frac{1}{2} \int_S (T_x u + T_y v + T_z w)\, \mathrm{d}S. \tag{3.16}$$

Energia elastică, cea de-a doua componentă a energiei totale a dislocației, pentru o zonă cilindrică, va fi [2]

$$E(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \int_{r_1}^{r_2} \tau b\, \mathrm{d}r, \tag{3.17}$$

unde τ este tensiunea de forfecare, iar b modulul vectorului Burgers. Din (3.17) rezultă

$$E(r_1, r_2) = \frac{b^2 \tau_0}{2} \int_{r_1}^{r_2} \frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{b^2}{2} \tau_0 \log \frac{r_2}{r_1}, \tag{3.18}$$

deoarece $\tau = \tau_0 \dfrac{b}{r}$, unde τ_0 reprezintă tensiunea limită de forfe-

care (limita de elasticitate). Pentru o dislocație spiralică, $\tau_0 = \frac{\mu}{2\pi}$, iar pentru cea marginală, $\tau_0 = \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)}$; μ este modulul de rigiditate, iar ν este coeficientul lui Poisson. La cupru, $\mu = 4 \cdot 10^6$ N $\cdot$ cm^{-2}, $\nu = 0{,}34$, iar $b = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm. Pentru $r_1 = 5 \cdot 10^{-8}$ cm și $r_2 = 10^{-3}$ cm, rezultă pentru $E(r_1, r_2)$ o valoare de $3 \cdot 10^{-11}$ J $\cdot$ cm^{-1}, aproximativ 5 eV pe atom. Între dislocațiile vecine se exercită forțe de interacțiune, a căror mărime și sens depind de tipul de dislocație și de orientarea lor. Dacă x reprezintă deplasarea în direcția de alunecare a planului reticular, iar y distanța dintre două dislocații în planul de alunecare, atunci pentru $0 < x < y$, dislocațiile de semn opus se resping, iar cele de același semn se atrag. Pentru $x > y$, dislocațiile de semn opus se atrag, iar cele de același semn se resping. Experimental, s-a constatat că dislocațiile se deplasează în cristal sub acțiunea unor forțe exterioare. Pentru a se ajunge la unele relații, se consideră că dislocația, care reprezintă de fapt o linie de discontinuitate, este o mărime materială [3, 4].

Se consideră un cristal cubic cu latura L. Dacă σ este tensiunea care acționează pe unitatea de suprafață a planului de alunecare, atunci forța totală care acționează pe fața cristalului are valoarea σL^2, iar lucrul mecanic corespunzător este $\sigma L^2 b$, unde b este modulul vectorului Burgers. Dacă F este intensitatea forței pe unitatea de lungime ce acționează asupra dislocației, atunci pentru o deplasare în lungul lui L este necesară o forță FL, iar lucrul mecanic corespunzător este $F \cdot L^2$. Din egalitatea

$$\sigma L^2 b = F \cdot L^2 \tag{3.19}$$

rezultă

$$F = \sigma b. \tag{3.20}$$

Sub acțiunea aceleiași forțe, două dislocații marginale, D_1 și D_2, conținute în același plan de alunecare și de semne contrare, se vor deplasa în sens contrar. Acest mod de deplasare este ilustrat în figura 3.5.

De asemenea, două dislocații elicoidale (spiralice), de semne contrare, se vor mișca sub influența aceleiași forțe F, în direcții opuse. Figura 3.6 reprezintă modul de deplasare a acestor dislocații.

Deplasarea propriu-zisă a dislocațiilor are loc numai printr-o alunecare, sub acțiunea unei forțe (tensiuni) în planele de alunecare. Deplasările foarte lente în alte plane ale cristalului pot avea loc prin difuzie și constituie doar niște cazuri particulare.

În deplasarea lor, dislocațiile se pot întîlni. Prin întîlnirea a două dislocații marginale, cu același vector $\vec{b}$, dar de semne opuse, are loc

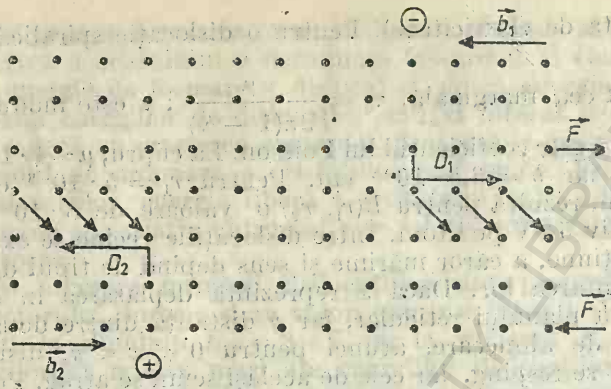


Fig. 3.5

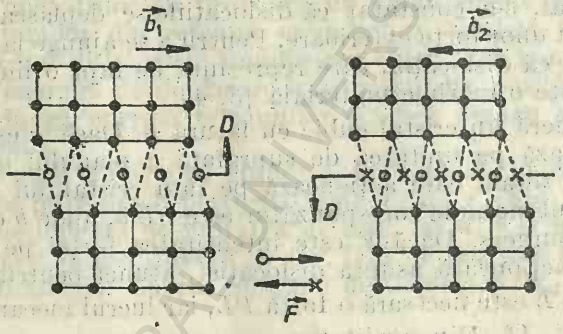


Fig. 3.6

o anulare a acestor dislocații. Mecanismul acestui fenomen este dat în figura 3.7.

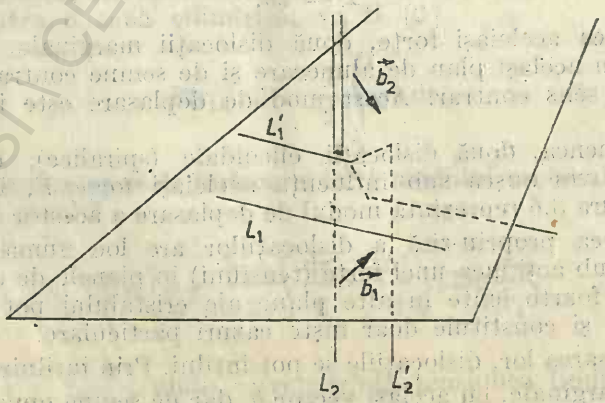


Fig. 3.7

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin anularea a două dislocații, apar șiruri de atomi interstițiali sau șiruri de vacanțe. În cazul în care vectorul Burgers, care definește dislocația respectivă, este determinat direct de geometria rețelei, fiind egal cu vectorul fundamental al rețelei, se definește o „dislocație totală" sau „perfectă". La deplasarea unei astfel de dislocație printr-un cristal perfect, cristalul nu suferă nici o modificare.

Dislocația cu vectorul Burgers mai mic decît vectorul fundamental al rețelei cristaline se numește „dislocație parțială" sau „imperfectă".

Dacă într-o rețea cubică cu fețe centrate, are loc o alunecare după planul (111), apar defecte de așezare o dată cu apariția unei dislocații parțiale la marginea acestui plan. Această dislocație parțială este cunoscută sub numele de „semidislocație Heidenreich-Shockley". În această dislocație, vectorul Burgers este în același plan cu defectele de așezare, iar defectele de așezare sepot mișca liber în planul de alunecare. „Dislocația parțială", care cuprinde și defecte de așezare, în care vectorul Burgers nu este în același plan cu cel al defectelor de așezare, se numește „dislocație parțială Frank". În acest tip de dislocație parțială, defectele de așezare se pot deplasa numai printr-o difuzie lentă.

3.4. Defecte bidimensionale

Acest tip de defecte cuprinde : suprafața dintre două cristale, suprafața de separare între două părți ale unui cristal cu structuri diferite și suprafața de separare a două faze diferite.

Suprafețele cristalelor sau suprafețele de separare constituie niște defecte, deoarece energia potențială a electronilor nu-și menține periodicitatea cristalină, deci suprafața este o limită de cristal, iar suprafețele de separare separă două structuri cristaline cu orientări diferite. La contactul a două cristale, poate să existe o suprafață de separare a celor două regiuni, fiecare cu orientarea ei, sau poate să apară un strat de tranziție în care ordonarea să fie diferită.

Dacă o parte din cristal formează imaginea celeilalte, într-o suprafață plană, acest defect se numește maclă. Defectele tridimensionale cuprind în general incluziunile spațiale, golurile spațiale, diferite faze în volum a aceluiași cristal și regiuni cu ordine și dezordine.

3.5. Creșterea cristalelor

Cristalizarea unei substanțe reprezintă o tranziție de fază, în care se formează o fază condensată, după o geometrie și o periodicitate determinate.

Faza condensată, deci procesul de cristalizare, poate avea loc prin :

a) condensarea sau sublimarea vaporilor suprasaturanți ;

b) răcirea sau evaporarea soluțiilor suprasaturate;
c) solidificarea topiturilor suprarăcite.

În toate aceste procedee, condiția necesară și obligatorie este realizarea unei stări de suprasaturație sau de suprarăcire a fazei lichide. Pentru o temperatură dată, atît soluțiile la concentrații de saturație, cît și vaporii saturanți în stare de echilibru, trec în starea de suprasaturare, printr-un proces de suprarăcire.

În cazul cristalizării din vaporii suprasaturanți, numărul de molecule (atomi) ce cad pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, este dat de relația din teoria cinetică a gazelor,

$$N = (2\pi m K_B T)^{1/2}\ p. \tag{3.21}$$

Fluxul de condensare este dat de relația

$$J_c = \beta(2\pi m\, K_B T)^{1/2} \cdot \Delta p, \tag{3.22}$$

unde β este un coeficient ce exprimă reflexia moleculelor (atomilor) pe suprafața de condensare, iar Δp diferența dintre p_m, presiunea maximă a vaporilor în stare de suprasaturație, și p_0, presiunea vaporilor saturați la echilibru termic.

În cazul soluțiilor, starea de saturație este realizată cînd faza solidă (dizolvată) este în echilibru cu faza lichidă (dizolvantul). La o concentrație mai mare a dizolvantului decît cea corespunzătoare stării de saturație, soluția trece în stare de suprasaturație. Stările de suprasaturație a soluțiilor pot fi realizate în diferite moduri:

— starea de saturație se realizează la o temperatură ridicată, iar prin răcire, soluția devine suprasaturată sau se realizează starea de saturație la temperaturi mai coborîte și prin încălzire se trece în starea de suprasaturație; aceste procedee sînt folosite și în funcție de modul cum variază coeficientul de solubilitate a substanței dizolvate cu temperatura;

— dacă coeficientul de solubilitate nu depinde de temperatură, atunci, prin evaporarea solventului se trece în starea de suprasaturație;

— în cazul substanțelor greu solubile, pentru dizolvarea și realizarea stării de suprasaturație, se folosesc unele substanțe care duc la formarea de compuși ușor solubili.

3.5.1. Procesele de nucleație

Un cristal se poate dezvolta dintr-o soluție, topitură sau vapori, prin formarea de straturi de grosime constantă și foarte subțiri în raport cu fețele cristaline generate. Dimensiunile fețelor depind în primul rînd de viteza de creștere. Dacă W_i reprezintă energia de formare a unității de suprafață din cristal, iar h_i, lungimea vectorilor

normali la feţele cristalului care pornesc dintr-un punct interior cristalului, atunci se poate scrie

$$\frac{W_1}{h_1} = \frac{W_2}{h_2} = \frac{W_3}{h_3} = \ldots = \frac{W_i}{h_i}. \qquad (3.23)$$

Această relaţie constituie teorema lui Wulf, în care pentru energia de formare a feţelor se pot lua valorile vitezelor de creştere. Teorema lui Wulf permite să se construiască forma cristalului rezultat. Se construiesc o serie de vectori care pleacă dintr-un punct şi a căror lungime este proporţională cu viteza de creştere a cristalului. Prin vîrful fiecărui vector trece cîte un plan, perpendicular pe direcţia acestuia. Intersecţia acestor plane defineşte un poliedru asemănător celui care delimitează cristalul. Cristalul se prezintă sub acea formă la care energia de suprafaţă este minimă (legea lui Curie).

Prin viteză de creştere tangenţială sau laterală se înţelege viteza cu care o faţă a cristalului se întinde în suprafaţă. Viteza normală de creştere reprezintă viteza de creştere după o direcţie normală la faţa cristalului considerat.

Viteza de creştere normală se determină urmărind la microscop creşterea unei sfere dintr-o substanţă cristalină, care se formează într-o soluţie suprasaturată. Dimensiunea feţelor depinde de fapt de viteza de creştere. Cu cît viteza de creştere este mai mare, cu atît aria feţei este mai mică. Pentru o dezvoltare normală a cristalului, viteza de creştere trebuie să fie aceeaşi pentru toate feţele. Deplasarea interfeţelor în timp constituie o problemă cunoscută sub numele de problemă de tip Stefan, care a fost definită pentru prima dată în cazul creşterii straturilor de gheaţă din apele polare.

Problema de tip Stefan cuprinde un sistem de ecuaţii diferenţiale care exprimă procesele de transport de substanţă, deplasarea interfeţelor în timp şi transferul de energie (căldură). Aceste sisteme de ecuaţii diferenţiale nefiind liniare, pentru găsirea unor soluţii se iau în consideraţie anumite forme : suprafaţa plană, sfera, cilindrul, elipsoidul şi paraboloidul.

„Germenii" sau „nucleele" de cristalizare cuprind un aglomerat de molecule sau atomi, care constituie începutul noii faze solide. „Germenii" de cristalizare apar în regiunile metastabile din interiorul soluţiilor în stare de suprasaturaţie sau de supratopire. Aceste regiuni metastabile apar la anumite temeperaturi. De exemplu, în cazul piperinei, care se topeşte la 129° C, numărul maxim de „germeni" de cristalizare apare la temperatura de 40° C.

În procesul de „nucleaţie" se deosebesc trei faze : formarea nucleului critic cu un număr mic de atomi (molecule) care rămîn grupate ordonat, apoi prin alipirea altor molecule se formează „nucleul" stabil care constituie începutul cristalizării şi creşterea cristalului cu proprietăţile de simetrie specifică.

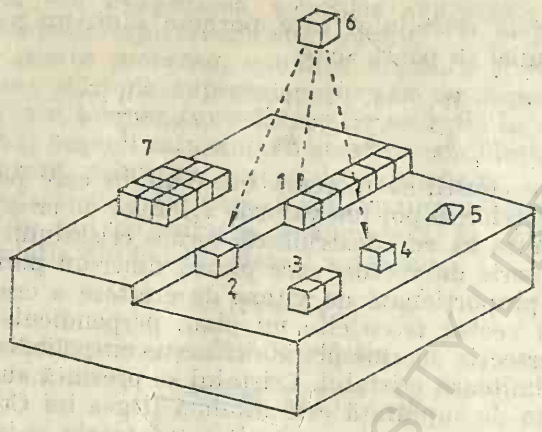


Fig. 3.8

Acest proces de „nucleație" omogenă poate fi grăbit de prezența unor particule solide care apar în mediul ce cristalizează. S-ar putea presupune că, în prima fază, are loc o „nucleație" omogenă, urmată apoi de o „nucleație" eterogenă. La contactul celor două regiuni rezultate prin „nucleații" diferite, apar distorsiuni, dislocații sau alt tip de defecte.

În procesul de cristalizare, prin alipirea la faza solidă, apărută în masa lichidului, a altor molecule, apar niște „trepte". „Treptele" sînt liniile ce delimitează diferența de nivel și au dimensiunea moleculelor dintre cele două plane ale suprafețelor.

Stările energetice ale moleculelor (atomilor) depind de poziția acestora pe suprafețele de cristalizare. În figura 3.8 sînt reprezentate schematic pozițiile ce le pot ocupa moleculele în timpul cristalizării.

În poziția 1 avem un nod al rețelei. Poziția 2 reprezintă o stare intermediară. Poziția 3 și 4 reprezintă particula adsorbită. Poziția 5 reprezintă o vacanță de rețea, iar nucleul de cristalizare este reprezentat prin poziția 7. În poziția 6 se află particul din faza lichidă.

Dacă W_g reprezintă energia de formare a unui nod, atunci, numărul nodurilor pe unitatea de lungime a treptei va fi dat de relația

$$\mathcal{N}_{\text{noduri}} = \exp\left[-\frac{W_g}{K_B T}\right]. \tag{3.24}$$

În același timp, moleculele (atomii) din noduri se pot evapora și la echilibru numărul particulelor care vin în noduri este egal cu cel care pleacă din aceste poziții. Atomii (moleculele) adsorbiți migrează pe suprafața cristalului, pe distanțe care pot ajunge pînă la cîteva sute de constante cristaline. În cazul cristalizării din vapori suprasatu-

ranți, pentru ca un cristal să se dezvolte este necesar ca presiunea vaporilor să fie mai mare decît presiunea corespunzătoare stării de echilibru. „Treptele" pot fi și circulare, delimitînd un nucleu de suprafață circulară. Pentru ca un „nucleu" de cristalizare circular să se dezvolte, trebuie să aibă o rază de aproximativ 100 de constante ale rețelei cristaline.

3.5.2. Procesele de difuzie

La trecerea de la faza lichidă sau de vapori, în faza solidă, în timpul cristalizării apar gradiente de concentrație sau gradiente de temperatură. Aceste gradiente provoacă un transport de masă, care poate avea loc prin difuzie sau prin convecție. De cele mai multe ori, predomină fenomenul de difuzie și procesul de cristalizare este controlat de aceste fenomene. Amintim doar că pentru formele cristaline cu o simetrie avansată cum ar fi planul, cilindrul sau sfera, se folosește o ecuație diferențială de forma

$$\frac{\partial c}{\partial t} + W\frac{\partial c}{\partial x} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{n}{x}\cdot\frac{\partial c}{\partial x}\right), \qquad (3.25)$$

unde D este coeficientul de difuzie, W — viteza de creștere a suprafeței cristaline, c — concentrația, iar n — un coeficient care are valorile 2, 1 și zero, pentru sferă, cilindru și plan.

3.5.3. Creșterea cristalelor prin intermediul dislocațiilor

O dislocație elicoidală (Burgers) constituie o „treaptă" la care se pot alipi molecule (atomi) și în acest mod, treapta se reface și se deplasează continuu, generînd cristalul.

Fețele cristalelor cresc prin deplasarea „treptelor". Treptele apar datorită rugozităților existente pe aceste suprafețe sau datorită dislocațiilor elicoidale. La temperaturi relativ ridicate, rolul rugozităților devine neinsemnat. Dacă ne referim la muchia superioară a unei trepte, probabilitatea de alipire a moleculelor (atomilor) pe această muchie este aceeași în tot lungul ei, cu excepția punctului de pornire a dislocației. În acest mod „treapta" se deplasează paralel cu ea însăși. Pozițiile ocupate succesiv de această muchie sînt date în figura 3.9. În final, dislocația evoluează ca în figura 3.10.

Acest mecanism de creștere a cristalului sub controlul dislocațiilor a fost propus de F. C. Frank [5]. Teoria acestui mecanism de creștere a fost dată de W. K. Burton, N. Cabrera și F.C. Frank [6]. Viteza de deplasare a unei trepte depinde de concentrația soluției pe suprafața cristalului și în restul volumului, depinzînd, de ase-

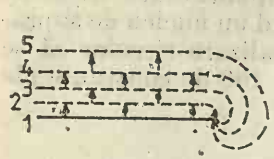


Fig. 3.9

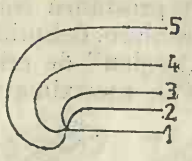


Fig. 3.10

menea, de diametrul moleculei (atomilor) (d) și de coeficientul de difuzie, D,

$$v_0 = D \cdot d^2 (c_\infty - c), \tag{3.26}$$

c_∞ — reprezentînd concentrația în volumul soluției, iar c concentrația de echilibru în vecinătatea nucleului de cristalizare.

Viteza unghiulară ω, de creștere în spirală, este dată de relația

$$\omega = v_0 \cdot \delta \cdot \left(1 - \frac{r_c}{R}\right), \tag{3.27}$$

unde r_c reprezintă raza critică (minimă) a nucleului circular de cristalizare, format pe suprafața cristalului, R raza acestui nucleu, iar δ o mărime care depinde de natura particulelor care formează cristalul. Viteza unghiulară de creștere rămîne constantă pentru soluții cu concentrații constante. Spirala de creștere ideală a unui cristal sub controlul dislocațiilor este o spirală Arhimede, care, în coordonate polare, are ecuația de forma

$$\rho = \rho(\theta).$$

Pentru $\rho \to 0$, rezultă

$$\rho = 2r_c\theta, \tag{3.28}$$

iar pentru $\rho \to \infty$,

$$\rho = \left(\frac{v_0}{\omega}\right)\theta. \tag{3.29}$$

Deoarece viteza de creștere nu este aceeași în toate direcțiile, spirala de creștere este poligonalizată. Ca o măsură a gradului de poligonalizare, se folosește expresia

$$P = 1 - \frac{\Delta}{R}, \tag{3.30}$$

unde Δ reprezintă cea mai scurtă distanță de la origine (punctul de plecare) pînă la frontul de înaintare a spiralei de creștere ($\Delta = v_0 t$), iar R este raza de curbură a spiralei pentru punctul consi-

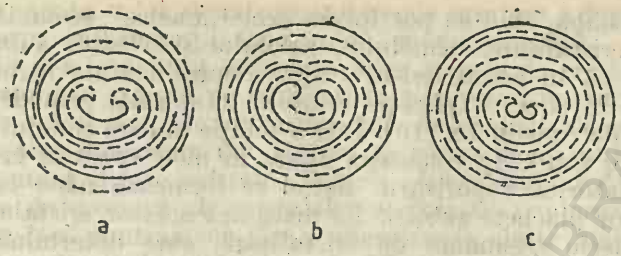


Fig. 3.11

derat. Cu cît temperatura mediului este mai mare, cu atît raza de curbură R este mai mică. Rezultă de aici că la temperaturi mai coborîte, spirala va prezenta un grad de poligonalizare mai mare. Creşterea cristalelor în spirală sub controlul dislocaţiilor elicoidale a fost pusă în evidenţă pe cale experimentală de către L. J. Griffin [7], pe cristalele de beriliu. Observaţii asupra creşterii elicoidale în cristalele de carborundum au fost făcute de S. Amelinckx [8] şi A. R. Verma [9].

În cazul a două dislocaţii, se vor forma două spirale de creştere care se vor întîlni. Interacţiunea dintre două spirale de creştere de semn opus este dată în figura 3.11.

În figura 3.12 se reprezintă modul de creştere prin dezvoltarea celor două spirale. Punctele de joncţiune ale fronturilor celor două spirale constituie nuclee secundare şi ele se formează la fiecare rotire completă a spiralei.

Interacţiunea dintre două spirale de creştere de acelaşi semn este prezentată schematic în figura 3.13.

Experimental, s-a pus în evidenţă interacţiunea dintre un număr mai mare de spirale de creştere ale căror centre sînt coliniare sau nu. După teoria lui Frank, creşterea în spirală, controlată de către dislocaţiile elicoidale, are loc în cazul soluţiilor sau topiturilor cu o supra-

Fig. 3.12

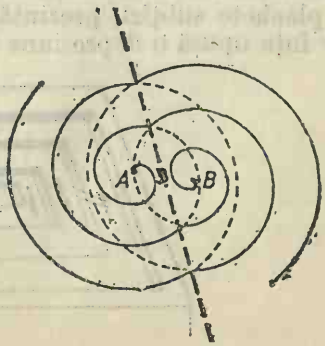


Fig. 3.13

saturație slabă, cînd se pot forma acele „nuclee" secundare. Urmărindu-se cristalizarea timolului, salolului și a altor substanțe, s-a constatat că în aceste cristale apar depresiuni ale căror „trepte" evoluează în elice. Explicația creșterii în spirală, prin depresiuni, a fost dată de Amelinckx [10]. Într-o soluție în care timolul este dizolvat în CS_2 sau CH_4, nucleația apare în mod spontan la suprafața soluției datorită vaporizării. Astfel se formează niște cristale sub forma unor plachete subțiri. La marginea acestor cristale (plachete) apar nucleele secundare de cristalizare, care determină creșterea unei porțiuni de cristal și apariția unei „trepte", care constituie o dislocație de margine sau elicoidală.

Această „treaptă" se deplasează pe marginea plachetei, generînd un strat cristalin pe contur închis. Astfel, pe suprafața cristalului apare o depresiune. Următorul strat cristalin este mai îngust și urmează conturul marginii cristalului. O astfel de depresiune în elice este prezentată în figura 3.14.

Dacă admitem că placheta cristalină este circulară, se pune problema să determinăm traiectoria descrisă de un punct care se mișcă cu o viteză constantă v pe un cerc a cărui rază crește liniar cu timpul, adică se deplasează cu o viteză constantă v_1. Se obține ecuația diferențială

$$\frac{r\,d\theta}{v} = \frac{dr}{v_1}, \tag{3.31}$$

a cărei soluție este de forma

$$r = a \exp\left[\frac{v_1}{v}\theta\right], \tag{3.32}$$

în care a reprezintă raza cercului pentru $\theta = 0$.

Cristalele de ferocianură de potasiu, care se prezintă sub forma unor plachete subțiri, prezintă pe o față o spirală de tipul Frank, iar pe fața opusă o depresiune în spirală; centrele celor două spirale

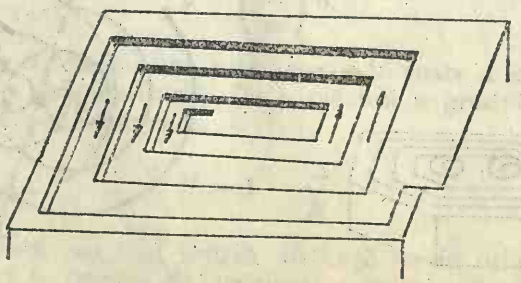


Fig. 3.14

coincid. Existența celor două mecanisme de creștere a fost pusă în evidență prin interferență în lumină monocromatică.

Totodată, s-a constatat existența unor spirale de creștere sau a unor depresiuni în spirală pe două cristale care vin în contact. Spiralele au de obicei centrele lor în punctele de contact ale celor două cristale și acest mecanism de creștere ar putea fi atribuit dislocațiilor de contact dintre cristale. Pentru observația diferitelor faze în procesele de creștere ale cristalelor se folosesc: microscopia optică (cu sau fără contrast de fază), microscopia electronică și interferometria cu fascicule multiple sub diferite variante.

Deoarece metodele interferometrice sînt cele mai des folosite, le vom prezenta pe scurt.

S. Tolansky [11] a măsurat prin metoda interferometrică înălțimea „treptelor" de creștere a cristalelor. Un interferometru cuprinde în principiu două lame plan-paralele, separate printr-un mediu de anumită grosime d și de indice de refracție n_0. O rază de lumină monocromatică este reflectată și transmisă de mai multe ori și aceste raze luminoase prezintă o diferență de drum constantă (interferometrul cu raze multiple). Cu ajutorul unei lentile se obțin în planul focal franjele de interferență. Cu cît vor lua parte la interferență mai multe raze monocromatice, cu atît franjele de interferență vor fi mai fine și precizia de măsurare crește. Practic, interferometrul este constituit dintr-o suprafață plană și suprafața de studiat. Var
distanței dintre suprafețe, prin existența „treptelor" de
determină o modificare a formei franjelor de interfere
unele concluzii asupra topografiei suprafeței de st

În cazul unei structuri simple de „trepte"
pe figura de interferență o deplasare a fra
dintre franje, $\bar{x}$ este deplasarea medi
undă a radiației monocrom

este dată de aceeași relație (3.33), în care apare numărul l de „trepte" N,

$$h = \frac{\lambda}{2} \frac{\bar{x}}{aN}.$$

Din datele experimentale asupra măsurătorilor înălțimii „treptelor", la diferite substanțe și în diferite condiții, nu s-au putut stabili niște reguli precise, cel puțin pentru anumite grupuri de substanțe, deoarece înălțimea „treptelor" este influențată simultan de mai mulți factori, dintre care amintim:

a) tipul de legătură cristalină;
b) modul de cristalizare (din soluție, topitură sau vapori);
c) impuritățile mediului în care are loc cristalizarea;
d) amplitudinea vectorului Burgers a dislocațiilor prezente;
e) gradul de asociere a moleculelor în soluție.

Din determinările experimentale, se desprind următoarele concluzii:

1) cristalele cu legătură ionică, cum ar fi CdI_2, PbI_2, $BaCl_2$ ș.a., preparate din soluții suprasaturate, prezintă „trepte" cu înălțimi mai mari;

2) la cristalele metalice, obținute din soluțiile suprasaturate sau prin electroliză, „treptele" sînt mai înalte decît cele obținute prin sublimare;

3) „treptele" cristalelor compușilor organici cu lanțuri lungi sînt formate din straturi mono- sau bimoleculare;

4) compușii aromatici obținuți prin sublimare prezintă „trepte" relativ înalte.

BIBLIOGRAFIE

1. Jackson, K.A., *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley et Sons, New York, 1958.
2. Dekeyser, W., Amelinckx, S., *Les dislocations et la croissance des cristaux*, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1955.
3. Verms, A.R., *Crystal Growth and Dislocations* (trad. în l. rusă), Moskva, 1958.
4. Nicolaescu, I.I., *Metode experimentale de studiu a corpului solid*, Univ. Iași, 1974.
5. Frank, F.C. *„Discurs Faraday, Soc."* 5, 48, 1949; „Phil. Mag.", 41, 200, 1950.
6. Burton, W.K., Cabrera, N., Frank, F.C., „Phil. Trans. A" 243, 299, 1951.
7. Griffin, L.J., „Phil. Mag.", 41, 196, 1950.
8. Amelinckx, S., „Nature", 167, 939, 1951.
9. Verms, A.R., „Nature", 168, 431, 1951.
10. Amelinckx, S., „Naturwiss", 23, 547, 1952.
11. Tolansky, S., „Proc. Roy. Soc.", 184, 41, 1945.

Capitolul 4

LEGATURA CRISTALINĂ

4.1. Introducere

Atomii rețelei cristaline se găsesc, în majoritatea cazurilor, în stare de ioni și posedă o sarcină electrică elementară sau un multiplu a acestei sarcini. Dacă ionul este considerat ca o sferă rigidă, se definește o „rază a ionului". Raza ionilor nu poate fi definită precis, dar această noțiune se folosește totuși, deoarece distanța d dintre ioni este exprimată prin suma razelor atomice. După Goldschmidt razele ionilor Na^+, K^+ și Cl^- au valorile: 0,98 Å; 1,33 Å și 1,81 Å. Rezultă că în cristalul de NaCl distanța dintre ioni ar fi $d = (0{,}98 + 1{,}81)$ Å $= 2{,}79$ Å, în bună concordanță cu valoarea de 2,81 Å, determinată pe cale experimentală la temperatura camerei. Practic se determină diferența dintre razele a doi ioni vecini și nu raza ionului direct. Pentru determinarea razelor ionice din diferiți oxizi s-a luat ca valoare de comparație raza ionului de oxigen (O^{--}) de 1,32 Å.

Pentru o serie de halogenuri s-a luat ca valoare de comparație raza ionului de fluor (F^-; $r = 1{,}33$ Å).

Pauling consideră că raza ionului de oxigen (O^{--}) este de 1,40 Å, fără să țină cont de faptul că sub acțiunea forțelor electrostatice ionii suferă o contracție și nu sînt sfere perfecte.

În tabelul 4.1. se dau razele ionice ale unor elemente, exprimate în Å. În primul rînd sînt valorile după Goldschmidt, iar în al doilea rînd după Pauling.

Tabelul 4.1

F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{--}	S^{--}	Se^{--}	Te^{--}	Li^+	Na^+	K^+
1,33	1,81	1,96	2,20	1,32	1,74	1,91	2,03	0,78	0,98	1,33
1,36	1,81	1,95	2,16	1,40	1,84	1,98	2,21	0,60	0,95	1,33
Rb^+	Cs^+	Tl^+	Cu^+	Ag^+	NH_4^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	Be^{++}
1,49	1,56	1,49	0,53	1,00	—	0,78	1,06	1,27	1,43	0,34
1,48	1,69	1,44	0,96	1,26	1,48	0,99	1,13	1,13	1,35	0,31
Zn^{++}	Cd^{++}	Mn^{++}	Fe^{++}	Co^{++}	Ni^{++}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{4+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}
0,83	1,03	0,91	0,83	0,82	0,78	0,57	—	—	0,64	0,87
0,74	0,97	0,80	0,75	0,72	0,70	0,50	0,64	0,60	0,68	0,80

4.2. Forțele de legătură dintre atomi

Existența stării cristaline sau amorfe precum și existența moleculelor poliatomice nu poate fi explicată decît prin existența unor forțe de interacțiune care se manifestă ca forțe de atracție sau de respingere.

Aceste forțe de legătură dintre atomi depind de natura atomilor respectivi și de distanța dintre atomi. La anumite distanțe dintre atomii moleculelor sau dintre atomii cristalelor, forțele de interacțiune se găsesc la echilibru, iar distanța dintre atomi constituie, în acest caz, distanța de echilibru care este o mărime caracteristică stărilor de echilibru normale. Experiența arată că prin tracțiune un corp cristalin (un cristal) se alungește cu o anumită cantitate și dacă forța de tracțiune depășește o limită, corpul cedează. De asemenea, corpurile pot fi comprimate prin apăsare, pînă la anumite limite după care la presiuni foarte mari nu mai au loc efecte de comprimare. De aici se poate trage concluzia că la întindere între atomii corpului se exercită forțe de atracție, iar la comprimare apar forțe de respingere. Echilibrul între aceste forțe în orice punct al corpului asigură stabilitatea acestuia.

Dacă $\vec{R}_1$ și $\vec{R}_2$ sînt vectorii de poziție a doi atomi dintr-un corp față de un punct de referință, atunci energia potențială va fi $U(R_1 - R_2)$. Dacă se consideră că $\vec{R}_1 - \vec{R}_2 = \vec{R}$, atunci forța de interacțiune dintre acești doi atomi, este

$$\vec{F} = -\frac{\partial U}{\partial R} \cdot \frac{\vec{R}}{R}. \tag{4.1}$$

Considerînd pe $\vec{F}$ paralel cu $\vec{R}$, în ambele sensuri, rezultă că pentru $\frac{\partial U}{\partial R} < 0$ predomină forța de respingere, iar pentru $\frac{\partial U}{\partial R} > 0$, predomină forța de atracție. La echilibru trebuie îndeplinită condiția

$$F = 0; \quad \frac{\partial U}{\partial R} = 0. \tag{4.2}$$

Din ecuația $\frac{\partial U}{\partial R} = 0$ se determină mărimea distanței de echilibru R_0. Condiția de stabilitate a sistemului impune ca în punctul R_0 energia potențială să fie minimă $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R=R_0} > 0$. În calcule se folosesc pentru energia potențială $U(R)$, expresiile

$$U(R) = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^n} \tag{4.3}$$

și

$$U(R) = Ae^{-\frac{R}{a}} - \frac{B}{R^n}. \tag{4.4}$$

Din (4.3) se poate determina distanța de echilibru (R_0), efectuîndu-se $\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R=R_0} = 0$ și se obține

$$R_0 = \left(\frac{mA}{nB}\right)^{\frac{1}{m-n}}. \tag{4.5}$$

Toți coeficienții A, B, m, n, a sînt mărimi pozitive și se pot determina prin calcul sau experimental și valorile lor depind de natura legăturilor atomice.

Forțele de legătură sînt în principiu de natură electrică, la care se adaugă unele efecte cuantice, cum ar fi cazul forțelor de schimb, de exemplu. Apariția unor forțe de respingere poate fi explicată cu ajutorul relației de nedeterminare a lui Heisenberg, care exprimă de fapt imposibilitatea localizării unei particule și apariția unor forțe de respingere. De asemenea, conform cu principiul de excluziune a lui Pauli, la apropierea atomilor, electronii trebuie să ocupe stări energetice superioare și apare o instabilitate care are ca efect apariția unor forțe de respingere. Un cristal se află într-o stare stabilă, dacă energia sa totală este mai mică decît energia totală a atomilor săi în stare liberă. Diferența dintre energia atomilor liberi ai acelui cristal și energia cristalului se numește energie de coeziune sau energie de legătură.

Tipurile principale de legături în cristale sînt : legătura Van der Waals (moleculară), legătura ionică, legătura covalentă, legătura metalică și legătura de hidrogen. Din aceste tipuri de legături între atomii cristalelor rezultă o serie de proprietăți caracteristice fiecărui tip de cristal.

4.3. Legătura Van der Waals. Cristale moleculare

Acest tip de legătură se realizează între dipolii electrici induși pe atomii cu păturile exterioare complete sau între molecule cu legături saturate. Din prima categorie fac parte cristalele gazelor nobile, care au o structură cubică cu fețe centrate, sînt transparente, bune izolatoare și au temperaturi de topire coborîte. Pentru ca aceste cristale să fie stabile, deși între atomi se exercită legături slabe, trebuie să prezinte o structură compactă.

Din a doua categorie fac parte moleculele de metan (CH_4) care au toate legăturile din interiorul moleculei saturate. Pentru a deduce

expresia forței Van der Waals, considerăm doi atomi de gaz nobil dintr-un cristal, situați la o distanță R relativ mare. Datorită mișcării electronilor, apare o deformare a norilor electronici și apare pe unul din atomi un dipol electric cu momentul de dipol $\vec{p}_1$. Acest dipol electric produce pe cel de al doilea atom la distanța R un cîmp electric, dat de relația

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{p}_1\vec{R})\vec{R}}{R^5} - \frac{\vec{p}_1}{R^3},$$

adică

$$\vec{E} = \frac{2\vec{p}_1}{R^3}. \tag{4.6}$$

Acest cîmp induce un dipol electric de moment de dipol

$$\vec{p}_2 = \alpha\vec{E} = \frac{2\alpha\vec{p}_1}{R^3}, \tag{4.7}$$

unde α este polarizabilitatea electronică.

Energia de interacțiune dintre cei doi dipoli este

$$U(R) = \frac{\vec{p}_1\vec{p}_2}{R^3} - \frac{3(\vec{p}_1\vec{R})(\vec{p}_2\vec{R})}{R^5}.$$

Deoarece momentele de dipol sînt paralele cu cîmpul, rezultă

$$U(R) = -\frac{2p_1p_2}{R^3}. \tag{4.8}$$

Folosind pentru p_2 relația (4.7) și înmulțind cu $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ pentru a trece în sistemul de unități SI, se obține

$$U(R) = -\frac{\alpha p_1^2}{\pi\varepsilon_0 R^6}. \tag{4.9}$$

Energia potențială a celor două momente dipol fiind negativă, înseamnă că între atomii respectivi de gaz nobil se exercită o forță de atracție, de unde rezultă legătura Van der Waals. Mai general se poate scrie

$$U(R) = -\frac{C}{R^6}. \tag{4.10}$$

Deoarece polarizabilitatea α are dimensiunea $[L^3]$ se poate lua pentru distanță o valoare egală cu raza atomică $r_0 \simeq 10^{-8}$ cm. Momen-

tele de dipol fiind de ordinul de mărime er_0, rezultă

$$U(R) \simeq -\frac{4e^2r_0^5}{R^6} = -\frac{10^{-65}}{R^6} \text{ jouli.}$$

Obișnuit R este de ordinul constantei rețelei, adică $R \approx 4$ Å și rezultă pentru $U(R) \simeq 2 \cdot 10^{-21}$ jouli. Dacă se consideră că energia de legătură este egală cu energia de topire, se poate scrie

$$U(R) \simeq K_B T_{\text{topire}},$$

de unde rezultă pentru T_{topire} o valoare de aproximativ 100 K, care se apropie de temperatura de topire a cristalelor gazelor nobile. Pentru energia potențială de interacțiune dintre atomii cristalelor cu legătură Van der Waals se folosește o expresie de forma

$$U(R_{ij}) = 4\gamma\left[\left(\frac{\delta}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{R_{ij}}\right)^{6}\right]. \tag{4.11}$$

Se fac înlocuirile : $4\gamma\delta^{12} = A$, iar $4\gamma\delta^6 = B$ și rezultă

$$U(R_{ij}) = \frac{A}{R_{ij}^{12}} - \frac{B}{R_{ij}^6}. \tag{4.12}$$

Sub această formă energia potențială este denumită potențialul Lennard-Jones. Pentru parametrii γ și δ s-au găsit valorile date în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2

	γ (jouli)	δ(Å)
Ne	$50 \cdot 10^{-23}$	2,56
Ar	$167 \cdot 10^{-23}$	3,40
Kr	$225 \cdot 10^{-23}$	3,65
Xe	$320 \cdot 10^{-23}$	3,98

Dacă distanța la vecinii de ordinul I se exprimă prin $R_{ij} = Rp_{ij}$ (p_{ij} este un coeficient adimensional), atunci energia de interacțiune a atomului i cu toți atomii cristalului se poate scrie sub forma

$$U_i(R_i) = 4\gamma\left[\left(\frac{\delta}{R}\right)^{12}\sum_j^i\left(\frac{1}{p_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{R}\right)^{6}\sum_j^i\left(\frac{1}{p_{ij}}\right)^{6}\right]. \tag{4.13}$$

Dacă N este numărul total de atomi din cristal și se face suma după toate valorile lui i, considerînd perechile de atomi, pentru energia totală se obține

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N(4\gamma)\left[\sum_j^i \left(\frac{\delta}{p_{ij}R}\right)^{12} - \sum_j^i \left(\frac{\delta}{p_{ij}R}\right)^{6}\right]. \tag{4.14}$$

Pentru rețeaua cubică cu fețe centrate s-a determinat

$$\sum_j^i p_{ij}^{-12} = 12{,}1318\,; \quad \sum_j^i p_{ij}^{-6} = 14{,}4539. \tag{4.15}$$

Valoarea distanței de echilibru între atomi se deduce din ecuația

$$\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right) R_0 = 0 \tag{4.16}$$

și se găsește

$$R_0 = \delta \frac{\sum_j^i p_{ij}^{-12}}{\sum_j^i p_{ij}^{-6}}. \tag{4.17}$$

Din expresia (4.14) se poate determina energia de legătură în cristalele gazelor nobile la zero absolut folosind valorile din (4.15). Pentru $R = R_0$ rezultă

$$U_{total}(R_0) = -(2{,}15)(4N\gamma). \tag{4.18}$$

Expresia (4.18) s-a dedus în ipoteza că energia cinetică a atomilor este zero. Dacă se ia în considerație și energia cinetică a atomilor în mișcarea lor de oscilație, atunci se introduc niște corecții: la Ne o corecție de 28% în plus, din energia de legătură dată de expresia (4.18); la Ar, Kr și Xe aceste corecții sînt de 10%, 6% și respectiv 4%.

S-a constatat că mărimea corecțiilor datorate energiei cinetice scade pe măsură ce masa atomică a elementelor respective crește.

În tabelul 4.3 se dau unele date asupra cristalelor gazelor nobile la 0 K și presiune normală.

Tabelul 4.3

Cristalul	Distanța dintre vecinii de ordinul I (Å)	Energia de legătură (J/kmol)	Temperatura de topire (K)
Ne	3,13	$1{,}88 \cdot 10^6$	24
Ar	3,76	$7{,}69 \cdot 10^6$	87
Kr	4,01	$10{,}62 \cdot 10^6$	120
Xe	4,35	$14{,}92 \cdot 10^6$	165

4.4. Legătura ionică. Cristale ionice

Acest tip de legătură cristalină se exercită între ionii pozitivi și negativi, astfel aranjați încît atracția coulombiană dintre ionii de semn opus este mai puternică decît respingerea dintre ionii de același semn. Cristale ionice tipice întîlnim la NaCl, KCl ș.a. De exemplu, la NaCl avem următoarele configurații electronice: Na: $1s^2\,2s^2\,2p^2\,2p^6\,3s^1$ și la Cl: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$. Prin trecerea electronului $3s^1$ de la Na pe nivelul $3p$ al atomului de Cl apar configurațiile: Na^+: $1s^2\,2s^2\,2p^6$ și Cl^-: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$. Dacă $e_i = e_j = e$ reprezintă sarcina ionilor i și j, iar R_{ij} reprezintă distanța dintre ei grupați în perechi, atunci energia de interacțiune este de forma

$$U_{ij} = \frac{A}{R^m} \cdot \frac{1}{p_{ij}^m} - \frac{e^2}{R} \frac{(\pm 1)}{p_{ij}}, \tag{4.19}$$

unde: $R_{ij} = R \cdot p_{ij}$, R fiind distanța pînă la vecinii de ordinul I. Energia de interacțiune a ionului i cu restul ionilor din rețea este dată de relația

$$U_i = \frac{A}{R^m} \sum_j^i \frac{1}{p_{ij}^m} - \frac{e^2}{R} \sum_j^i \frac{\pm 1}{p_{ij}}. \tag{4.20}$$

Pentru N atomi considerați în perechi, energia totală de interacțiune se poate exprima prin relația

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} N \sum_i U_i = N \left(\frac{A}{R^m} p_m - \frac{e^2}{R} \alpha \right), \tag{4.21}$$

unde

$$p_m = \sum_j^i \frac{1}{p_{ij}^m} \text{ și } \alpha = \sum_j^i \frac{\pm 1}{p_{ij}};$$

α este cunoscută sub numele de constanta lui Madelung [1] și definește de fapt natura interacțiunilor din cristalele ionice. Mărimea lui α depinde numai de tipul rețelei cristaline prin constanta rețelei cristaline respective. Pentru o rețea unidimensională cu un șir infinit de ioni, alternanți ca semne și la distanță R, vom avea

$$\frac{\alpha}{R} = 2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right)$$

sau

$$\alpha = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \right.$$

Factorul 2 apare deoarece fiecare ion din rețeaua unidimensională are doi vecini echidistanți. Paranteza din (4.22) reprezintă lg 2 și rezultă

$$U = -\frac{N\alpha e^2}{R_0} = U_M \text{ - en. Madelung},$$

$$\alpha = 2 \lg 2. \tag{4.23}$$

Pentru calculul lui α astăzi este folosită mai mult metoda dată de Evjen [2], care lucrează cu serii rapid convergente și este mai simplă.

Astfel, în cristalul de NaCl de exemplu, un ion de referință negativ are ca vecini de ordinul I, 6 ioni pozitivi la distanța $p_i = 1$, și contribuie deci la mărimea lui α cu un termen $\frac{6}{1}$. De asemenea, cei 12 ioni negativi de ordinul doi la distanța $p_i = 2^{1/2}$ vor contribui cu: $-\frac{12}{2^{1/2}}$. Cei 8 ioni pozitivi la distanța $p_i = 3^{1/2}$ contribuie la α cu: $+\frac{8}{3^{1/2}}$, iar cei 6 ioni negativi la $p_i = 2$ vor produce o contribuție de: $-\frac{6}{2\sqrt{2}}$, ș.a.m.d. [3].

Rezultă deci

$$\alpha = \frac{6}{1} - \frac{12}{2^{1/2}} + \frac{8}{3^{1/2}} - \frac{6}{2\sqrt{2}} + \ldots = 6{,}000 - 8{,}485 + 4{,}620 - 3{,}000 + \ldots$$

Pentru îmbunătățirea convergenței relativ slabe a acestor serii, Evjen a propus gruparea ionilor în grupuri neutre sau aproape neutre și folosirea de sarcini fracționare, considerînd că un ion aparține la mai multe grupuri.

Se știe că potențialul unei sarcini electrice, la distanța r, variază cu $\frac{1}{r}$, potențialul unui dipol (două sarcini) variază cu $\frac{1}{r^2}$, iar al unui cvadripol cu $\frac{1}{r^3}$. Rezultă deci că potențialul unui grup de ioni va scădea mai repede cu distanța decît cel al ionilor separați. În cazul NaCl, dacă se consideră ionii grupați pe cuburi, se obțin grupe de ioni aproape neutre. Ionii de pe fețele cubului sînt împărțiți între două celule, cei de pe muchii între patru celule, iar cei din vîrfuri între opt celule. Un prim cub care conține ionul negativ de referință interceptează 6 sarcini pozitive de pe fețele cubului mare, 12 sarcini negative de pe muchiile cubului și 8 sarcini pozitive din

vîrfurile cubului. Contribuția primului cub la valoarea lui α (constanta Madelung) este

$$\frac{6/2}{1} - \frac{12/4}{2^{1/2}} + \frac{8/8}{3^{1/2}} = 1{,}46.$$

Luînd în considerație un cub mai mare, care cuprinde cubul anterior și făcînd calcule în mod analog se găsește o contribuție la valoarea lui α de aproximativ 0, 30. Astfel se găsește că α la NaCl are valoarea $\alpha = 1{,}74$. Dăm mai jos cîteva valori ale lui α pentru vecinii de ordinul I cu sarcina unitate (tabelul 4.4.).

Tabelul 4.4

Substanța	α
NaCl	1,747565
CsCl	1,762675
ZnS(cubic)	1,638055

Energia Madelung a cristalului ionic la echilibru este dată de relația

$$U_M = -\frac{N\alpha e^2}{R_0}. \qquad (4.24)$$

Energia de legătură între ionii cristalului ionic cuprinde energia de respingere și energia de atracție (Madelung). Între electronii ionilor apropiați se exercită o forță de respingere care ar putea fi luată de forma $e^{-\beta r}$, unde r este distanța dintre ioni, iar β o constantă.

M. Born și J. E. Mayer [4] propun pentru energia de repulsie dintre ionii din familia halogenilor expresia

$$W_{rep} = b_0\left(1 + \frac{Z_1}{n_2} + \frac{Z_2}{n_1}\right) \exp\left[\frac{r_1 + r_2 - r}{\rho_0}\right], \qquad (4.25)$$

unde $b_0 = 0{,}22 \cdot 10^{-19}$ J; $\rho_0 = 0{,}345$ Å; r_1 și r_2 sînt razele ionice a celor doi ioni care se resping; Z_1 și Z_2 sînt numerele de ordine ale acestora, iar n_1 și n_2 reprezintă numărul electronilor de pe păturile electronice exterioare ale celor doi ioni. Pentru energia de respingere s-au propus și alte expresii, de exemplu

$$W_{rep} = B_0 e^2\left(1 + \frac{Z_1}{n_1} + \frac{Z_2}{n_2}\right)(r_1 + r_2)^{n-1} \cdot \frac{1}{r^n}. \qquad (4.26)$$

Aici B_0 este un număr adimensional și are valoarea $B_0 = 0{,}290$; n are valoarea cuprinsă între 9 și 12. Proporționalitatea cu r^{-n} este caracteristică potențialelor de respingere.

Energia de legătură între doi ioni (pe moleculă) se obține însumînd energia electrostatică de atracție sub forma energiei Madelung $\left(U_M = -\frac{\alpha e^2}{d}\right)$ și energia de respingere de forma $\frac{A}{d^n}$

$$U = \frac{A}{d^n} - \frac{\alpha e^2}{d}; \tag{4.27}$$

A — este o constantă, n are aceeași valoare cuprinsă între 9 și 12, iar d este interdistanța ionică. Derivata lui U în raport cu d, ne dă

$$U'_{(d)} = -\frac{nA}{d^{n+1}} + \frac{\alpha e^2}{d^2}. \tag{4.28}$$

La zero absolut, energia de legătură dintre cei doi ioni trebuie să aibă o valoare minimă la o distanță d egală cu constanta rețelei cristaline. Din condiția $U'_{(d)} = 0$, rezultă $\frac{A}{d^n} = \frac{\alpha e^2}{n \cdot d}$ și din (4.27) se obține pentru energia de legătură minimă, expresia

$$U = \frac{A}{d^n} - \frac{\alpha e^2}{d} = \frac{\alpha e^2}{n \cdot d} - \frac{\alpha e^2}{d} = -\left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{\alpha e^2}{d}. \tag{4.29}$$

Această relație se verifică bine dacă se consideră $d = \sqrt{3}\,\frac{a}{2}$ (a — constanta rețelei), iar $n = 9$. În acest mod s-a găsit pentru cristalele de NaCl și KCl o energie de legătură pe mol-gram de $7{,}67 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ și, respectiv, $6{,}86 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

Experimental energia de legătură se poate determina direct în modul următor: cristalul este transformat, prin încălzire, în vapori care sînt trecuți printr-un cuptor vidat, la o temperatură de aproximativ 1800 K. În cuptor se găsesc niște electrozi metalici, legați la o cușcă Faraday, pe care se aplică potențiale pozitive sau negative. Sub influența căldurii, moleculele substanței în stare de vapori se disociază în ioni, atomi neutri și electroni. Ionii și electronii vor fi captați de către electrozii din cuptor. Din legea acțiunii maselor se determină căldura de disociere chimică. Dacă la aceasta se adaugă căldura de evaporare, se obține energia de legătură pe mol-gram, cu o eroare de aproximativ $\pm 4{,}18 \cdot 10^3$ J pe mol-gram. Rezultatele experimentale se pot compara cu cele teoretice obținute din ciclul Born-Haber care cuprinde un lanț de

reacții. De exemplu, în cazul NaCl, ciclul Born-Haber cuprinde:

$$\underbrace{NaCl}_{(cristal)} \xrightarrow{1} \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{(gaz)} \xrightarrow{2} \underbrace{Na + Cl}_{(gaz)} \xrightarrow{3} \underbrace{Na + \frac{1}{2}Cl_2}_{(gaz)} \xrightarrow{4} \underbrace{NaCl}_{(cristal)}$$

În reacția (2) intervine energia de ionizare, care se emite la tranziția $Na^+ \rightarrow Na$ și se absoarbe în tranziția $Cl^- \rightarrow Cl$. Această energie de ionizare se determină pe cale spectroscopică. În timp, procedeele de calcul și metodele experimentale pentru determinarea energiilor de legătură și a energiilor de ionizare au suferit unele îmbunătățiri. Astfel Born și Mayer au introdus, pe lîngă potențialul de respingere și potențialul Van der Waals. H. Margenau [5] a considerat că potențialul Van der Waals este proporțional cu r^{-8}. De asemenea, Löwdin [6] a calculat energia de legătură, constanta rețelei cristaline și modulul de elasticitate la cristalele de NaCl și KCl, folosind funcțiile de undă ale ionilor considerați liberi. Un procedeu asemănător a fost folosit și de Yamashita și colaboratorii săi [7].

Rigiditatea cristalului la acțiunea forțelor exterioare sau energia necesară pentru a produce o deformare determinată a cristalului respectiv se definește prin modulul de compresibilitate (de compresie), B,

$$B = -V\frac{dp}{dV}, \tag{4.30}$$

unde V reprezintă volumul cristalului, iar p presiunea la zero absolut. La cristalele ionice de NaCl și RbCl, modulul de compresibilitate B are valoarea $2{,}4 \cdot 10^{10}\ N \cdot m^{-2}$ și, respectiv, $1{,}56 \cdot 10^{10} N \cdot m^{-2}$.

4.5. Legătura covalentă (homopolară)

Acest tip de legătură cristalină se realizează prin perechi de electroni, cîte unul de la fiecare atom. Acești electroni de legătură se localizează în regiunea dintre cei doi atomi legați și au spinii antiparaleli. Dacă $\psi_a(1)$ și $\psi_b(2)$ sînt funcțiile de undă ale celor doi electroni din atomii (a) și (b), atunci funcția de undă a sistemului este de forma

$$\psi = \psi_a(1)\,\psi_b(2) - \psi_a(2)\,\psi_b(1)$$

și este antisimetrică. Starea de energie minimă se realizează prin electronii cu spini antiparaleli.

Cel mai simplu exemplu de legătură se întîlnește la molecula de H_2. Deși electronii de legătură au spinii antiparaleli, legătura

nu apare din cauza interacțiunilor negative, ci din cauza modificării distribuției de sarcină electrică în funcție de orientarea spinilor. Acest tip de interacțiuni se numesc „interacțiuni de schimb".

Exemplul tipic de cristal covalent îl întîlnim la diamant, care cristalizează în sistemul cubic. Această legătură permite patru vecini de ordinul I pentru fiecare atom. Legătura covalentă se stabilește mai ușor la atomii care au pături electronice incomplete, fiindcă în acest caz suprapunerea electronică se face fără excitarea electronilor pe alte stări cu energie mai ridicată. Astfel de legături se stabilesc la elementele C, Si, Ge, și S, care au pături electronice incomplete. În cazul carbonului, configurația electronică în starea fundamentală este : $1s^2\,2s^2\,2p^2$. După teoria cuantică, pentru a avea loc legături covalente atomii de carbon trebuie să fie în stare excitată, cu configurația electronică : $1s^2\,2s^2\,2p^3$. Această trecere necesită însă energii relativ mici, de ordinul a 4 eV. Există un grup de cristale cu legături între limitele legăturii ionice și a celei covalente. Aceste legături mixte se întîlnesc la unii compuși dintre elementele din primele două coloane ale tabelului periodic și elemente din celelalte coloane. Elementele din primele două coloane tind să formeze legături ionice, în timp ce elementele din celelalte coloane avînd pături electronice incomplete tind să formeze legături covalente. În tabelul 4.5 dăm energiile legăturilor de covalență la cîteva elemente, după Pauling.

Tabelul 4.5

Legătura	Energia în		Legătura	Energia în	
	eV	kcal/mol		eV	kcal/mol
H—H	4,5	104	Ge—Ge	1,6	38
C—C	3,6	83	Te—Te	1,4	33
Si—Si	1,8	42	P—P	2,2	51

4.6. Legătura metalică. Cristale metalice

Metalele tind să cristalizeze în structuri relativ compacte, iar conductibilitatea electrică a metalelor se datorește electronilor liberi sau cvasiliberi din cristale, care se pot deplasa relativ ușor.

La metalele alcaline, energia de legătură rezultă din interacțiunea ionilor cu electronii de conducție. În cazul metalelor de tranziție, legătura cristalină se datorește și interacțiunilor dintre păturile electronice interioare. În general energia de legătură în cristalele metalice se calculează folosindu-se fenomenele și relațiile de bază ale teoriei electronice.

Slater a arătat că energia de legătură a metalelor la O K poate fi calculată cu funcția Morse, folosită des pentru moleculele biatomice și care este de forma

$$U = L\{\exp[-2C(r - r_0)] - 2\exp[-C(r - r_0)]\}, \quad (4.31)$$

în care U reprezintă energia de legătură pe mol-gram, L reprezintă căldura latentă de vaporizare pentru aceeași cantitate, r este o distanță arbitrar aleasă, iar r_0 este distanța de echilibru între atomii cei mai apropiați. C este o constantă care depinde de modulul de compresibilitate B.

Bardeen a propus pentru energia de legătură a cristalelor metalice, U, expresia

$$U = A\frac{V_0}{V} + B\frac{V_0}{V} - C\frac{V_0}{V}, \quad (4.32)$$

unde V_0 și V sînt volumele unui mol-gram la O K și la temperatura de lucru. Constantele A, B, C se pot determina din condițiile:

1) pentru $V = V_0$, U capătă valoarea minimă: $U = A + B - C$ și este egală cu căldura de evaporare care se poate determina pe cale experimentală;

2) valorile modulului de compresibilitate determinate experimental trebuie să fie egale cu cele calculate. Dăm mai jos valorile constantelor A, B, C calculate pentru cîteva metale (tabelul 4.6).

Tabelul 4.6

Metalul	A (10^{-19} J/atom)	B (10^{-19} J/atom)	C (10^{-19} J/atom)
Li	1,4	8,4	20,8
Na	4,3	1,2	15,4
K	5,1	−2,1	11,2
Rb	4,2	−0,6	11,4
Cs	3,7	0	11,2

Aceste valori ale constantelor A, B, C coincid satisfăcător cu ele determinate experimental din variația volumului metalului cu presiunea, extrapolată la O K.

4.7. Legătura de hidrogen

Atomul de hidrogen, avînd un singur electron, este de așteptat să se unească cu un singur alt atom printr-o legătură covalentă. În multe cazuri însă acest atom se unește cu alți atomi formînd ceea ce numim legătura de hidrogen sau legătura hidrogenoidă. Acest gen de legătură se realizează între protonul atomului de hidrogen care a pierdut electronul și ceilalți doi atomi. Prin caracterul ei legătura de hidrogen ar fi mai mult de natură ionică. Proprietățile fizice caracteristice ale apei și gheții se datoresc legăturii de hidrogen din molecula de apă, precum și interacțiunilor electrostatice dipolare. Prin acțiunea legăturii de hidrogen se poate explica : aranjamentul moleculelor în proteine, polimerizarea unor substanțe, structura moleculei de ADN și proprietățile unor cristale feroelectrice.

În cazul gheții, prin difracția de neutroni, s-a ajuns la concluzia că fiecare atom de oxigen are ca cei mai apropiați vecini, patru atomi

Tabelul 4.7

Tipul de cristal	Caracteristici	Substanța	Energia de coeziune* (eV/moleculă)	Temperatura de topire (°C)
Ionic	— Absorbție puternică în infraroșu — Punct de topire ridicat — Conductivitate electrică slabă la temperaturi joase — Conductivitate ionică bună la temperaturi ridicate	NaCl	7,8	801
		CsCl	6,7	643

de hidrogen așezați în vîrfurile unui tetraedru. Distanța dintre doi vecini de oxigen este de 2,76 Å, iar dintre un atom de oxigen și unul de hidrogen este de 1 Å. D. Bjerrum (1951) consideră că în cristalul de gheață, în colțurile tetraedrului, opuse două cîte două, am avea o sarcină electrică de : $+0{,}17e$ și, respectiv, $-0{,}17e$. Momentul dipolului creat de aceste perechi de sarcini este de aproximativ 1,78 debye (1 debye este momentul dipolului cu sarcina $\pm e$ și distanța între ele de 1 Å).

F.S. Campbell (1952) consideră că în colțurile tetraedrului cristalului de gheață s-ar găsi sarcinile : $+0{,}366\ e$, la o distanță mai mică decît în cazul precedent, iar momentul dipolilor respectivi ar fi de 1,04 debye. Experimental sînt verificate parțial ambele ipoteze.

În tabelul 4.7 se dau unele caracteristici ale celor cinci tipuri de cristale solide.

BIBLIOGRAFIE

1. Madelung, O., „Z. Phys B", 19, 524, 1918.
2. Evjen, O., „Phys. Rev.", 39, 675, 1932.
3. Bunget, I., Popescu, M., *Fizica dielectricilor solizi*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1978.
4. Born, M., Mayer, J.E., „Z. Phys.", 75, 1, 1932.
5. Margenau, H., „Rev. Mod. Phys.", 11, 1, 1939.
6. Löwdin, J., Thesis, Uppsala ; „J. Chem. Phys.", 18, 365, 1950.
7. Yamashita, S. și colab., „J. Phys. Soc. Japan", 7, 284, 1952.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR

Capitolul 5

VIBRAȚIILE REȚELEI CRISTALINE

5.1. Introducere

Starea cristalină se caracterizează printr-un aranjament spațial ordonat al atomilor în funcție de simetria cristalină respectivă, dar acești atomi nu ocupă poziții fixe, așa cum s-a considerat în toate calculele de pînă acum.

Atomii rețelei cristaline execută mici vibrații în jurul pozițiilor de echilibru, iar amplitudinea acestor vibrații crește cu temperatura, de aici și denumirea de mișcare termică.

La temperaturi coborîte amplitudinea vibrațiilor atomice scade și după concepțiile mecanicii clasice, la zero absolut această mișcare ar trebui să înceteze. În realitate această mișcare nu încetează niciodată și mecanica cuantică explică existența unei „mișcări de zero", la zero absolut, cu o „energie de zero" corespunzătoare. În continuare ne vom ocupa de vibrațiile unei rețele unidimensionale cu cîte un atom de același tip pe celula primitivă, în interacțiune, și de vibrațiile unei rețele unidimensionale cu doi atomi pe celula primitivă și de natură diferită, precum și de rezultatele unor metode care lucrînd cu coordonatele normale, oscilatorii respectivi pot fi considerați ca oscilatori independenți (oscilatori decuplați).

5.2. Vibrațiile unei rețele unidimensionale

Într-o primă aproximație mișcarea de vibrație a atomilor din rețea poate fi considerată ca mișcare armonică, iar atomii respectivi niște oscilatori armonici în interacțiune (oscilatori cuplați).

Modelul oscilatorilor în interacțiune (a oscilatorilor cuplați) a fost folosit de către mai mulți fizicieni, printre care Born, von Karmann și Blackmann [1,2].

Se consideră un șir liniar de atomi identici de masă m, la distanța a (constanta rețelei) ca în figura 5.1.

Fig. 5.1

Fie U_n amplitudinea de oscilație a oscilatorului n. Dacă se consideră interacțiunile cu cei mai apropiați oscilatori, atunci asupra oscilatorilor n și $n+1$ vor acționa forțe cvasielastice (proporționale cu distanța) egale și de semne contrare, iar distanța dintre n și $n+1$ va crește, în timp ce distanța dintre oscilatorii n și $n-1$ va scădea.

Asupra oscilatorului n acționează forța rezultantă,

$$F_n = \beta[(U_{n+1} - U_n) - (U_n - U_{n-1})] \tag{5.1}$$

sau

$$F_n = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}),$$

unde β este constanta cvasielastică.

Ecuația de mișcare a oscilatorului (a atomului) este

$$m\ddot{U}_n = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}). \tag{5.2}$$

Soluția acestei ecuații este o undă plană progresivă,

$$U_n = U_0 \exp [i(\omega t \pm qna)], \tag{5.3}$$

unde $na = x$; $q = \dfrac{2\pi}{\lambda} = \dfrac{\omega}{v}$ (n este un întreg).

Soluția (5.3) trebuie să satisfacă ecuația (5.2) și se efectuează

$$\dot{U}_n = i\omega U_0 \exp [iqna] \cdot \exp [i\omega t],$$

$$\ddot{U} = -\omega^2 U_0 \exp [iqna] \cdot \exp [i\omega t],$$

$$\ddot{U}_n = -\omega^2 U_n,$$

$$U_{n+1} = U_{(n+1)_0} \exp [i\omega t \pm q(n+1)a] = U_n \exp [iqa],$$

$$U_{n-1} = U_n \exp [-iqa].$$

Introducînd aceste expresii în (5.2) și considerînd că

$U_{n_0} = U_{(n+1)_0} = U_{(n-1)0} = U_0$, se obține

$$-m\omega^2 = 2\beta\left(\frac{\exp [iqa] + \exp [-iqa]}{2} - 1\right),$$

sau

$$-m\omega^2 = 2\beta(\cos qa - 1),$$

sau încă:

$$-m\omega^2 = -2\,\beta 2 \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)$$

și, în final,

$$m\omega^2 = 4\beta \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right), \tag{5.4}$$

de unde rezultă

$$\omega = \left(\frac{4\beta}{m}\right)^{1/2} \cdot \sin\left(\frac{qa}{2}\right). \tag{5.5}$$

Deci pulsația undei plane progresive care se propagă prin șirul de atomi depinde de vectorul de propagare (vectorul de undă) $q\left(|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$. Relația dintre ω și q constituie relația de dispersie ca o expresie a legii de dispersie, care leagă energia pseudoparticulelor care se definesc în acest fenomen de propagare ($\hbar\omega$) de impulsul lor ($\vec{p} = \hbar\vec{q}$).

Ecuația (5.2) este analogă cu ecuația coardei vibrante, cu deosebire că în cazul de față n variind discret, vom avea un număr mult mai mare de puncte.

Dacă deformația elastică locală (e), care apare la propagarea undei elastice prin șirul considerat se definește prin

$$e = \frac{\partial U}{\partial x}, \tag{5.6}$$

atunci raportul dintre forța elastică F și această deformație e definește rigiditatea șirului (a liniei) considerat,

$$C = \frac{F}{e}. \tag{5.7}$$

Densitatea liniară $\rho = \frac{m}{a}$, iar $C = \beta a$. Relația (5.5) se poate exprima sub forma

$$\omega = \left(\frac{4\,C/a}{m}\right)^{1/2} \sin\frac{qa}{2}$$

sau

$$\omega = \frac{2}{a}\left(\frac{C}{\rho}\right)^{1/2} \sin\frac{qa}{2}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece viteza de propagare a sunetului prin cristal $v_0 = \sqrt{\frac{C}{\rho}}$, rezultă

$$\omega = \frac{2}{a} \cdot v_0 \sin \frac{qa}{2} \tag{5.8}$$

Această relație de dispersie este diferită de cea pentru o linie continuă, omogenă, care este de forma $\omega = v_0 q$.

Pentru valorile limită ale vectorului de undă q vom avea :

1. La frecvențe mici ale undei elastice care se propagă prin șirul unidimensional, $q \to 0$, λ este relativ mare, iar sin $\frac{qa}{2} \to \frac{qa}{2}$ și din (5.8) rezultă

$$\omega = \frac{2}{a} v_0 \frac{qa}{2} = v_0 q.$$

Se ajunge în acest caz la relația de dispersie a unei linii omogene. Lungimea de undă fiind mult mai mare decît constanta rețelei a, unda elastică antrenează în mișcare un grup mai mare de atomi în aceeași fază și nu apare o discontinuitate de structură. În acest caz viteza de fază $\left(v_f = \frac{\omega}{q}\right)$ este egală cu cea de grup $\left(v_g = \frac{d\omega}{dq}\right)$.

2. Pentru cazul în care unda elastică are frecvențe mari, λ este mic, iar q are valori relativ mari. În acest caz pentru viteza de fază vom avea

$$v_f = \frac{\omega}{q} = \frac{2v_0}{qa} \sin \frac{qa}{2}$$

Pentru $q \to 0$, $v_f \to v_0$, iar pentru $q \to \frac{\pi}{a}$, $v_f \to \frac{2va}{\pi}$; viteza de grup este dată de relația

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = v_0 \cos \frac{qa}{2}$$

și pentru $q \to 0$, $v_g \to v_0$, iar pentru $q \to \frac{\pi}{a}$, $v_g \to 0$. Deoarece viteza de grup este mărimea care caracterizează și transferul de energie în mediul de propagare a undei, se observă că pentru $q = \pm \frac{\pi}{a}$, v_g

tinde către zero, iar transferul de energie devenind minim, ω capătă o valoare maximă ω_{max},

$$\omega_{max} = \left(\frac{4\beta}{m}\right)^{1/2} = \frac{2v_0}{a}. \tag{5.9}$$

În acest caz în fenomenul de propagare a undei elastice prin șirul unidimensional se formează un sistem de unde staționare. Pentru această valoare maximă ω_{max} soluția ecuației de mișcare pentru același al n-lea oscilator armonic (atom) este o undă staționară de forma

$$U_n = U_0 \exp[i\omega t] \cdot \cos n\pi. \tag{5.10}$$

Existența undelor staționare este echivalentă cu existența maximelor de difracție a radiațiilor X, conform condiției lui Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$, unde $\theta = \frac{\pi}{2}$, $d = a$, $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{q}|}$, iar $n = \pm 1$. Valorile lui q, cuprinse în intervalul $\pm\frac{\pi}{a}$, dau soluții distincte ale ecuației oscilatorilor armonici și aceste valori se găsesc în prima zonă Brillouin. Curba de dispersie $\omega = f(q)$ este reprezentată în figura 5.2.

În calcule s-a considerat o rețea cristalină, infinită ceea ce nu corespunde în realitate. Deoarece atomii de la capetele unui șir limitat au o intervenție relativ mică, într-o primă aproximație efectele acestor atomi pot fi neglijate și se consideră că toți atomii au aceleași comportări. În aceste condiții se consideră că atomul „$N+1$" este identic cu atomul „1" și se poate scrie pentru amplitudinea de oscilație

$$U_{n\pm N} = U_n. \tag{5.11}$$

Această relație exprimă condiția de ciclicitate Born-von Karmann [3], din care rezultă că valorile permise ale vectorului de undă $\vec{q}$ a undei elastice sînt date de expresiile

$$\exp[\pm iqaN] = 1 \tag{5.11.a}$$

sau

$$q = \frac{2\pi}{aN} l \ (l \text{ întreg}). \tag{5.11.b}$$

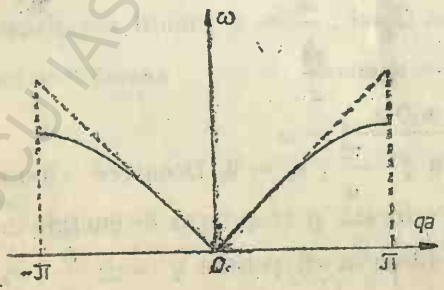


Fig. 5.2

Această condiție de ciclicitate poate fi extinsă la rețeaua spațială dacă se consideră un paralelipiped cu muchiile L_1, L_2,

$L_3(L = aN)$ paralele la vectorii celulei elementare; se poate scrie:

$$q_i = \frac{2\pi}{L_i} l_i, (l_i \text{ întreg}). \tag{5.11.e}$$

Deoarece fiecărei valori a lui $\overline{q}$ îi corespunde o undă, un mod de vibrație, rezultă că numărul modurilor de vibrație este egal cu numărul atomilor din volumul respectiv. În cazul unidimensional numărul modurilor de vibrație este egal cu numărul gradelor de libertate și aceste moduri sînt longitudinale. Dacă se cunoaște numărul total de moduri de vibrație în zona Brillouin, se poate calcula densitatea de moduri pe unitate de interval de frecvență și această mărime depinde invers proporțional cu radical din diferența dintre pătratul frecvenței maxime (ω_{max}) și o frecvență (ω) pentru cazul obișnuit.

5.3. Vibrațiile unei rețele liniare cu două tipuri de atomi pe celula elementară

Cristalul cuprinde lanțuri de atomi echidistanți, cu distanța a, și cu masele m și M, dispuși alternant. Atomii cu masa m ocupă pozițiile pare: $\ldots 2n-4, 2n-2, 2n, 2n+2, 2n+4, \ldots$, iar cei cu masa M ocupă pozițiile impare: $\ldots 2n-3, 2n-1, 2n+1, 2n+3, \ldots$ Ecuațiile de mișcare pentru cele două tipuri de atomi, sînt

$$\begin{aligned} m\ddot{U}_{2n} &= \beta(U_{2n+1} - 2U_{2n} + U_{2n-1}), \\ M\ddot{U}_{2n+1} &= \beta(U_{2n+2} - 2U_{2n+1} + U_{2n}) \end{aligned} \tag{5.12}$$

și soluțiile respective

$$\begin{aligned} U_{2n} &= A \exp[i(\omega t + 2nqa)], \\ U_{2n+1} &= B \exp\{i[\omega t + (2n+1)qa]\}. \end{aligned} \tag{5.13}$$

Substituind aceste relații și derivatele lor în (5.12), se obțin două ecuații

$$\begin{aligned} (2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos qa)B &= 0, \\ (-2\beta \cos qa)A + (2\beta - M\omega^2)B &= 0. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Acest sistem de ecuații admite o soluție comună, dacă determinantul coeficienților A și B este zero,

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta \cos qa \\ -2\beta \cos qa & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{5.15}$$

de unde rezultă

$$\omega^4 - 2\beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)\omega^2 + \frac{4\beta^2 \sin^2 qa}{mM} = 0 \qquad (5.16)$$

și

$$\omega^2 = \beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right) \pm \beta\left[\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{mM}\right]^{1/2}. \qquad (5.17)$$

Această relație de dispersie diferă mult de cazurile anterioare. Vom considera pulsația ω_1^2 pentru semnul (+) și pulsația ω_2^2 pentru semnul (−)

$$\omega_1^2 = \beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right) + \beta\left[\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{mM}\right]^{1/2}, \qquad (5.17, a)$$

$$\omega_2^2 = \beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right) - \beta\left[\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{mM}\right]^{1/2}. \qquad (5.17, b)$$

Pentru cazurile limită, $q \to 0$ și $q = \frac{\pm\pi}{2a}$ se obține :

1. $q \to 0$. Pentru ω_1^2 termenul în sinus se poate neglija și rezultă

$$\omega_1^2 = 2\beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right). \qquad (5.18, a)$$

Pentru ω_2^2 termenul în sinus devine $4q^2a^2/mM$ și rezultă

$$\omega_2^2 = \beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)\left[1 - \left(1 - \frac{4q^2a^2Mm}{(M+m)^2}\right)^{1/2}\right]$$

sau

$$\omega_2^2 = \frac{2\beta}{m+M} q^2a^2. \qquad (5.18,b)$$

2. Pentru $q = \frac{\pi}{2a}$, termenul în sinus din (5.17.a) devine $-\frac{4}{mM}$ și schimbînd în aceeași relație termenul de sub radical în $\left(\frac{1}{m}-\frac{1}{M}\right)^2$, rezultă

$$\omega_1^2 = \frac{2\beta}{m} \qquad (5.19,a)$$

și, fără să se schimbe semnul în paranteză, din relația (5.17, b), rezultă

$$\omega_2^2 = \frac{2\beta}{M}. \qquad (5.19, b)$$

Așadar, avem pentru cele două frecvențe ω_1 și ω_2 expresiile

$$\begin{cases} \omega_1^2 = 2\beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right), \ (q \to 0), \\ \omega_1^2 = \frac{2\beta}{m}, \ \left(q \to \frac{\pi}{2a}\right) \end{cases}$$

și

$$\begin{cases} \omega_2^2 = \frac{2\beta}{m+M} q^2a^2, \ (q \to 0), \\ \omega_2^2 = \frac{2\beta}{M}, \ \left(q \to \frac{\pi}{2a}\right). \end{cases}$$

Frecvența ω_2 se numește frecvența ramurii acustice, avînd în vedere dependența ei de vectorul de undă $\vec{q}$ ca și la o coardă elastică, iar ω_1 se numește frecvența ramurii optice. În modul de vibrație acustic toți oscilatorii (atomii) oscilează în fază, iar în modul de vibrație optic atomii vibrează în opoziție de fază, centrul lor de masă rămînînd în repaus. Ionii rețelei cu sarcini de semne contrare formează în acest caz un dipol electric, care poate interacționa cu undele electromagnetice și de aici denumirea de ramură optică. Cele două ramuri de vibrație sînt reprezentate în figura 5.3.

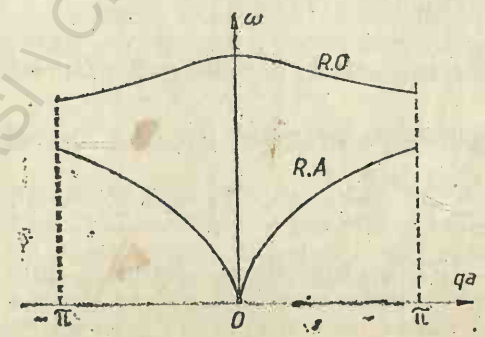


Fig. 5.3

Ramurile acustice și optice cuprind acele frecvențe care se propagă prin cristale. Frecvențele oscilațiilor interzise corespund zonelor de energie nepermisă din cristale.

Din unele mărimi ale celor două tipuri de vibrație (frecvență, amplitudine), se poate deduce caracterul discontinuu al rețelei cristaline atît din punct de vedere structural cît și din punct de vedere al energiilor atomilor din rețea.

În unele condiții forma celor două ramuri se poate modifica sau chiar una din ele să dispară. Astfel, dacă $m = M$, cele două unde au aceeași frecvență fie că iau parte atomi de natură diferită, fie de aceeași natură.

La limita zonei Brillouin, într-o rețea cu două tipuri de atomi, fiecare subrețea (tip de atomi) vibrează independent, iar diferența dintre frecvențele celor două vibrații este determinată de diferența maselor atomilor respectivi. Dacă masa unui tip de atomi este mult mai mare decît masa celuilalt tip, atunci ramura respectivă lipsește, deoarece atomii respectivi sînt considerați imobili față de ceilalți. Pentru cazul în care vectorul de undă $\vec{q}$ descrește tinzînd către zero, datorită sistemului de unde staționare, interacțiunea dintre subrețelele cristalului cu două tipuri de atomi crește, iar rețeaua capătă o rigiditate mărită deoarece constanta cvasielastică β trece în $\beta\left(1+\frac{m}{M}\right)$.

5.4. Moduri normale de vibrație

Dacă ne referim la rețeaua unidimensională, cu un singur tip de atomi, care execută o mișcare vibratorie, armonică și interacționează cu vecinii de ordinul întîi, atunci energia totală a celor N oscilatori va cuprinde energia cinetică și energia potențială. Considerînd, ca și în cazurile precedente, cel de al n-lea atom (oscilator) de masă m și amplitudine U_n, vom avea [4]

$$H = H_c + H_p = \sum_{n=1}^{N} \frac{mU_n^2}{2} + \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^{N} (U_n - U_{n-1})^2 \qquad (5.20)$$

sau, în urma calculelor respective

$$H = \sum_{n=1}^{N} \left[\frac{(m\dot{U}_n)^2}{2m} + \beta U_n^2 \right] - \beta \sum_{n=1}^{N} U_n \cdot U_{n-1}. \qquad (5.21)$$

Această expresie, (5.21), cuprinde doi termeni, dintre care primul exprimă mișcarea vibratorie armonică, independentă a celor N atomi (oscilatori), iar al doilea termen exprimă interacțiunea dintre oscilatorii vecini adică este termenul de cuplaj dintre oscilatori. Anula-

rea acestui termen, deci decuplarea oscilatorilor, se poate realiza prin introducerea unor noi coordonate P_q și Q_q, denumite coordonate normale, definite prin relațiile

$$U_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \left(Q_q \cos qna - \frac{1}{m\omega_q} P_q \sin qna \right), \tag{5.22}$$

$$P_n = m\dot{U}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \left(m\omega_q Q_q \sin qna + P_q \cos qna \right); \tag{5.23}$$

P_q și Q_q sînt coordonatele normale, care definesc mișcarea oscilatorilor considerați independenți. Înlocuind relațiile (5.22) și (5.23), care cuprind noile coordonate, în relația (5.21), după efectuarea calculelor necesare, se obține o sumă de hamiltonieni, corespunzătoare oscilatorilor independenți

$$\sum_q H_q = \sum_q \left(\frac{1}{2m} \cdot P_q^2 + \frac{m\omega_q^2}{2} Q_q^2 \right). \tag{5.24}$$

Deoarece,

$$\dot{Q}_q = \frac{\partial H_q}{\partial P_q} \text{ și } \dot{P}_q = -\frac{\partial H_q}{\partial Q_q}, \tag{5.25}$$

se ajunge în cele din urmă la două ecuații de forma

$$\ddot{Q} + \omega_q^2 Q_q = 0, \qquad \ddot{P}_q + \omega_q^2 P_q = 0. \tag{5.26}$$

Din aceste ecuații de mișcare (ecuațiile lui Hamilton) rezultă că coordonatele normale P_q și Q_q variază armonic în timp [$\sim \exp(i\omega_q t)$]. Din acea sumă dată de (5.24) rezultă că fiecărei valori a vectorului de propagare $\vec{q}$ îi corespunde o oscilație independentă, deci un mod normal cu frecvența ω_q. Numărul de moduri normale este egal cu numărul valorilor posibile ale lui $\vec{q}$, deci cu numărul de atomi N.

5.5. Cuantificarea mișcării de vibrație a rețelei. Fononi

Deoarece sistemul de oscilatori cuprinde particule microscopice, o tratare mai adecvată a acestora se poate face aplicînd legile mecanicei cuantice. În acest scop coordonatelor normale P_q și Q_q, considerate ca niște operatori, li se impun condițiile de comutare [4, 5],

$$\begin{aligned} [Q_q ; P_{q'}] &= i\hbar\delta_{q,q'} \\ [Q_q ; Q_{q'}] &= [P_q ; P_{q'}] = 0 \end{aligned} \qquad \delta_{q,q'} = \begin{cases} 1, & q = q', \\ 0, & q \neq q'. \end{cases} \tag{5.27}$$

Dacă φ_q și E_q reprezintă funcția de undă și, respectiv, energia corespunzătoare modului de vibrație q, atunci pentru acest caz ecuația lui Schrödinger devine

$$H_q \cdot \varphi_q = E_q \cdot \varphi_q. \tag{5.28}$$

Hamiltonianul sistemului cuantic, cu coordonatele normale P_q și Q_q este dat de relația (5.24), în care se face înlocuirea

$P_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_q}$. Rezultă că

$$H = \sum_q H_q = \sum_q \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial Q_q^2} + \frac{m\omega_q^2}{2} Q_q^2 \right]. \tag{5.29}$$

Proprietățile oscilațiilor cuantificate sînt descrise de ecuația lui Schrödinger cu hamiltonianul întregului sistem și de relațiile de comutare (5.27). Dar datorită faptului că în hamiltonianul sistemului modurile normale de oscilație nu sînt complet decuplate, calculele devin anevoioase, iar metoda nu este practic folosită.

O cale mai convenabilă este să se treacă la o nouă reprezentare, în care funcțiile de undă φ_q să depindă numai de numărul de cuante ale vibrațiilor rețelei, prezente într-o anumită stare [3, 6].

Prin trecerea la reprezentarea numerelor de ocupare, se aplică formalismul cuantificării a doua, în care pentru sistemele cu un număr variabil de particule se iau ca variabile independente numărul de particule din aceste stări.

Cuantele energiei vibrațiilor rețelei se numesc fononi, prin analogie cu cuantele cîmpului electromagnetic, care sînt fotoni; între aceste două mărimi există o diferență esențială [5,10]. Dacă n_q reprezintă numărul de ocupare (numărul de cuante ale vibrațiilor rețelei) atunci hamiltonianul acestui sistem trebuie să cuprindă niște operatori care să poată acționa asupra vectorilor de stare în spațiul numerelor de ocupare. Astfel, dacă un operator A_q acționînd asupra vectorului de stare în spațiul numerelor de ocupare care conține n_q particule în starea $\varphi_q(\vec{r})$, îl trece în vectorul de stare cu $n_q - 1$ particule pe aceeași stare $\varphi_q(\vec{r})$; acest operator se numește operator de anihilare. Operatorul A_q^+ care prin acțiunea sa crește numărul de ocupare al stării $[\varphi_q(\vec{r})]$ cu o unitate (n_{q+1}) se numește operator de generare. Acești operatori satisfac relațiile de comutare

$$[A_q, A_{q'}^+] = \delta_{qq'}; \quad [A_q, A_{q'}] = 0; \quad [A_q^+ A_{q'}^+] = 0. \tag{5.30}$$

Se știe că energia proprie unui mod de vibrație (q), dat de relația (5.24), este

$$E_q = \hbar\omega_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right); \quad n_q = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.31}$$

În funcție de valorile lui n_q, oscilatorii rețelei se pot găsi în diferite stări energetice. Pentru $n_q \simeq 0$, ne situăm în starea fundamentală, în care energia $E_q = \frac{1}{2}\hbar\omega_q$. Energia stării fundamentale a sistemului de oscilatori (a celor q moduri) este

$$E_0 = \sum_q \frac{1}{2}\hbar\omega_q. \tag{5.32}$$

Această energie se numește energia de zero a vibrațiilor rețelei și nu poate fi explicată cu concepțiile mecanicii clasice. Cuanta de energie a vibrațiilor rețelei, adică fononul, are valoarea $\varepsilon_q = \hbar\omega_q$. Această cvasiparticulă cu spin întreg este un bozon și i se asociază un cvasiimpuls $p_q = \hbar q$. Dacă ne referim la modurile normale de vibrație, în rețeaua unidimensională, pentru cele două ramuri, energia totală este dată de relația

$$E = \sum_q \sum_{i=1}^{s} \hbar\omega_{qi}\left(n_{qi} + \frac{1}{2}\right), \tag{5.33}$$

unde i reprezintă ramura respectivă, iar s numărul de atomi pe celula elementară. Deoarece A_q și A_q^+ sînt operatorii de anihilare și creare de fononi, se poate introduce un operator al numărului de fononi $\hat{n}_q$, definit prin

$$\hat{n}_q = A_q A_q^+, \tag{5.34}$$

iar operatorul numărului total de fononi este dat de relația,

$$\sum_q \hat{n}_q = \sum_q A_q^+ A_q = N. \tag{5.35}$$

5.6. Vibrațiile rețelei tridimensionale

Spre deosebire de rețeaua unidimensională, în care fiecare atom (oscilator) are un singur grad de libertate, în cazul rețelei tridimensionale fiecare atom (oscilator) prezintă trei grade de libertate. Undele elastice care iau naștere prin propagarea oscilațiilor armonice în rețeaua cristalină sînt caracterizate în acest caz și prin vectorul de polarizare. Dacă vectorul de polarizare este paralel cu vectorul de propagare $\vec{q}$, în cristal iau naștere undele longitudinale (L), iar în cazul cînd vectorul de polarizare este perpendicular la vectorul de propagare (undă) $\vec{q}$, apar undele transversale (T). În acest caz vom asocia fiecărui mod și fiecărei ramuri de vibrație fononi longitudinali și transversali acustici (LA și TA), precum și fononi longitudinali și transversali optici (LO și TO). Astfel, dacă un cristal conține un

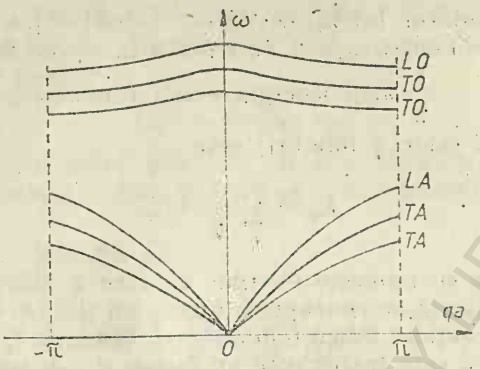


Fig. 5.4

număr s de atomi pe celula elementară, vor apărea $3s$ ramuri de vibrație dintre care 3 sînt acustice, iar $3s-3$ sînt optice. Din cele trei ramuri acustice una va cuprinde oscilații longitudinale. În cazul ramurilor optice raportul este același. În figura 5.4 sînt reprezentate aceste tipuri de ramuri în rețeaua tridimensională cu doi atomi pe celula elementară [7—9].

5.7. Modurile optice în cristalele ionice

În cazul cristalelor ionice, mișcare în direcții opuse a ionilor cu sarcini de semne contrare generează modurile de vibrație optice. Această mișcare are ca rezultat apariția unor momente dipol a căror mărime variază local. Dacă $\vec{s} = \vec{U}_+ - \vec{U}_-$, reprezintă deplasarea relativă a celor doi ioni, α, este polarizabilitatea electronică în cîmpul local ($\vec{E}_{loc}$), iar N_0 numărul celulelor elementare pe unitatea de volum, vom avea

$$\vec{P} = N_0(e\vec{s} + \alpha\vec{E}_{loc}). \tag{5.36}$$

Deoarece

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}, \tag{5.37}$$

rezultă

$$\vec{P} = N_0 \frac{e\vec{s} + \alpha\vec{E}_0}{\left(1 - \frac{N_0\alpha}{3\varepsilon_0}\right)}. \tag{5.38}$$

La frecvențe înalte, $\vec{s} \to 0$ și se poate scrie

$$\vec{P} = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0\vec{E}_0, \tag{5.39}$$

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar (5.38) devine

$$\vec{P} = \frac{N_0 e(2 + \varepsilon_\infty)}{3} \cdot \vec{s} + (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 \vec{E}_0. \tag{5.40}$$

Ecuațiile de mișcare ale celor două tipuri de ioni, în lungul unei direcții, sînt de forma

$$\begin{cases} M_+ \dfrac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}t^2} = -\beta(U_+ - U_-) + eE_{\mathrm{loc}}, \\ M_- \dfrac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}t^2} = \beta(U_+ - U_-) - eE_{\mathrm{loc}}. \end{cases} \tag{5.41}$$

Dacă M_r este masa redusă a celor doi ioni, definită prin relația

$$M_r = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-},$$

atunci, din (5.41), rezultă

$$M_r \frac{\mathrm{d}^2 s}{\mathrm{d}t^2} = \beta s + eE_{\mathrm{loc}} \tag{5.42}$$

și cu expresia lui E_{loc} din (5.37) se obține

$$M_r \frac{\mathrm{d}^2 s}{\mathrm{d}t^2} = -M_r \omega_0^2 s + \frac{e(2 + \varepsilon_\infty)}{3} E_0, \tag{5.43}$$

de unde rezultă

$$\omega_0^2 = \frac{\beta}{M_r} - \frac{N_0 e^2 (2 + \varepsilon_\infty)}{9 M_r \varepsilon_0}. \tag{5.44}$$

Dacă se face substituția

$$W = (N_0 M_r)^{1/2} s, \tag{5.45}$$

atunci din (5.43) și (5.40) rezultă

$$\frac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}t^2} = -\omega_0^2 W + \left[\frac{N_0}{M_r} \cdot \frac{e(2 + \varepsilon_\infty)}{3} \cdot E_0\right]^{1/2}, \tag{5.46, a}$$

$$P = \left[\frac{N_0}{M_r} \cdot \frac{e(2 + \varepsilon_\infty)}{3}\right]^{1/2} \cdot W + (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_\infty E_0. \tag{5.46, b}$$

Într-un cîmp electric exterior static, $\dfrac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}t^2} = 0$, iar valoarea constantei dielectrice o notăm cu ε_s. Se scoate valoarea lui W din (5.46, a)

cu $\frac{d^2W}{dt^2} = 0$ și se introduce în (5.46, b), unde pentru P se ia valoarea $P = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 E_0$ și se obține

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty = \frac{N_0 e^2 (2 + \varepsilon_\infty)^2}{9 M_r \omega_0^2 \varepsilon_0} \tag{5.47}$$

Introducînd (5.47) în (5.46, a) și (5.46, b) rezultă

$$\frac{d^2W}{dt^2} = -\omega_0^2 W + W_0 [\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot E_0]^{1/2} \tag{5.48, a}$$

și

$$P = \omega_0 [\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)]^{1/2} W + (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_\infty E_0. \tag{5.48,b}$$

Aceste relații constituie ecuațiile de mișcare ale celor două tipuri de ioni, în funcție de principalele mărimi macroscopice caracteristice substanței : ε_s, ε_∞ și ω_0. Deplasarea W a celor două tipuri de ioni într-un cîmp electric exterior poate fi considerată ca rezultatul unei deplasări longitudinale și a unei deplasări transversale simultane

$$W = W_l + W_t, \tag{5.49}$$

cu condiția ca

$$\operatorname{div} W_t = 0 \text{ și } \operatorname{rot} W_l = 0. \tag{5.50}$$

În absența sarcinilor spațiale locale, din ecuația lui Laplace rezultă

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0, \tag{5.51}$$

deoarece

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P}. \tag{5.52}$$

Folosind relația (5.48, b), din (5.51) și (5.52), se obține

$$\operatorname{div} E_0 + \frac{\omega_0}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} \cdot \operatorname{div} W = 0, \tag{5.53}$$

de unde rezultă

$$E_0 = -\frac{\omega_0}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} \cdot W_l. \tag{5.54}$$

Introducînd (5.54) în (5.48, a), se ajunge la ecuația

$$\frac{d^2(W_l + W_t)}{dt^2} = -\omega_0^2 W_t - \omega_0^2 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} W_l, \tag{5.55}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din care se poate separa partea transversală și cea longitudinală

$$\frac{d^2W_t}{dt^2} = -\omega_0^2 W_t, \tag{5.56, a}$$

$$\frac{d^2W_l}{dt^2} = -\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \cdot \omega_0^2 W_l. \tag{5.56, b}$$

Dacă se consideră că cele două mișcări oscilatorii cu elongațiile W_t și W_l sînt de forma $\exp[i\vec{q}\vec{r}]$, atunci pentru frecvențele fundamentale ale acestor mișcări vom avea

$$\omega_{t0}^2 = \omega_0^2 \tag{5.57, a}$$

și

$$\omega_{l0}^2 = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \cdot \omega_0^2. \tag{5.57,b}$$

Din aceste două relații se obține

$$\frac{\omega_{l0}^2}{\omega_{t0}^2} = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}$$

sau, în general,

$$\omega_l^2 = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \omega_t^2. \tag{5.58}$$

Această relație, cunoscută sub numele de relația Lyddane-Sachs-Teller, [3, 7] este verificată experimental în mod satisfăcător în cazul halogenurilor alcaline. În cristalele cu legătură covalentă, deoarece $\varepsilon_s \simeq \varepsilon_\infty$, cele două tipuri de vibrații (ω_t și ω_l) se confundă ($\vec{q} \to 0$).

5.8. Fononi localizați

Să considerăm că în rețeaua liniară cu atomi de același tip de masă m, un atom este înlocuit cu un alt atom cu masa m' ($m' < m$). În ipoteza că între acești atomi au loc interacțiuni de natură cvasielastică, ecuația de mișcare (vibrațiile rețelei) sînt de forma întîlnită în cazurile anterioare,

$$m\frac{d^2U_0}{dt^2} = \beta(U_1 + U_1 - 2U_0) \tag{5.59}$$

$$m'\frac{d^2U_1}{dt^2} = \beta(U_2 + U_0 - 2U_1). \tag{5.60}$$

Se consideră că atomul m' se găsește în originea sistemului folosit ($s = 0$), iar soluția ecuațiilor de mai sus fără prezența lui m', adică pentru rețeaua neperturbată (fără impurități) este o undă staționară de forma

$$U_s = U_0(-1)^s \, e^{-i\omega t} \, e^{-|s|\alpha}, \tag{5.61}$$

unde $s = U(m) - U(m')$.

Dacă se introduce (5.61) în (5.60), se obține

$$\omega^2 = \frac{\beta}{m'}(2 + e^{-\alpha} + e^{+\alpha}), \tag{5.62}$$

iar din (5.59) rezultă

$$\omega^2 = \frac{\beta}{m}(2 + 2\,e^{-\alpha}). \tag{5.63}$$

Ultimele două ecuații sînt compatibile pentru

$$e^{\alpha} = \frac{2m - m'}{m}. \tag{5.64}$$

Cu această valoare, rezultă

$$\omega^2 = \left(\frac{4\beta}{m}\right)^{1/2} \cdot \frac{m^2}{2mm' - m'^2},$$

sau

$$\omega^2 = \omega_{max}^2 \cdot \frac{m^2}{2mm' - m'^2}. \tag{5.65}$$

Pentru $m = m'$, deci în rețeaua cristalină neperturbată, $\omega^2 = \omega_{max}^2$, iar pentru $m' < m$, se obține

$$\omega^2 \simeq \omega_{max} \frac{m}{2m'} \tag{5.66}$$

Modurile de vibrație date de relația (5.66) reprezintă modurile localizate (modurile locale) sau fononii localizați (locali), care sînt produse de către impuritățile mai ușoare decît atomii rețelei de bază. Cele mai multe determinări s-au făcut pe cristalele de KCl, NaCl și BrCl, în care s-a înlocuit ionul Cl^-, cu ionul I^- sau H^+. Dacă se introduce un ion mai greu, ca de exemplu A_g^+, în locul ionului de K^+ în KCl, atunci apar niște moduri de vibrație cvasilocalizate, cu o amplitudine de vibrație relativ mare.

1. *Solid State Physics*, editată de R. Kubo și T. Nagamiya, McGraw Hill, New York, London, 1969.
2. Harrison, W. A., *Solid State Theory* (trad. în lb. rusă), Mir, Moskva, 1972.
3. Sachs, M., *Solid State Theory*, Mc Graw-Hill, Book Co New York, 1963.
4. Ziman, J. M., *Principles of the Theory of Solids* (trad. în lb. rusă), Mir, Moskva, 1966.
5. Bube, R. H., *Electronic Properties of Crystalline Solids*, Acad. Press, New York, London, 1974.
6. Kittel, Ch., *Introducere în fizica corpului solid* (trad. din lb. engleză), Ed. Tehnică, București, 1972.
7. Hellwege, K. H., *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer —Verlag, Berlin, Heidelberg, 1976.
8. Pop, I., Niculescu, V., *Structura corpului solid. Metode fizice de studiu*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1976.
9. Bally, D., Beneș, L., Mănăilă, R., *Difracția razelor X și a neutronilor*, Ed. Tehnică, București, 1972.
10. Ziman, J.M., *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 6

PROPRIETĂȚI TERMICE ALE CORPULUI SOLID

6.1. Căldura specifică

Energia moleculelor (atomilor) unui corp se determină în funcție de numărul de grade de libertate și de temperatură. În cazul corpurilor cristaline, izolatoare, căldura specifică molară la volum constant (C_v) se definește în funcție de energia oscilatorilor armonici atomici din nodurile rețelei. În cazul metalelor această mărime se definește în funcție de energia oscilatorilor din nodurile rețelei și de energia electronilor liberi. Deoarece potrivit primei legi a termodinamicii avem

$$dQ = dU - dW = dU - p dV, \tag{6.1}$$

la volum constant $dV = 0$ pentru C_v se poate scrie

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{6.2}$$

Energia internă U cuprinde energia totală a tuturor particulelor corpului respectiv și calculul acestei energii pentru un cristal izolator se poate face plecînd de la următoarele modele:

1) particulele sînt considerate libere și constituie un gaz ideal;

2) particulele sînt niște oscilatori armonici în jurul unui punct fix;

3) particulele sînt niște oscilatori armonici independenți (modelul lui Einstein);

4) particulele sînt niște oscilatori armonici în interacțiune (modelul lui Debye).

6.1.1. Modelul particulelor libere

Într-un sistem de particule libere, după teoria clasică, energia cinetică medie pe un grad de libertate este $\frac{1}{2} K_B T$ (unde K_B — constanta lui Boltzmann, $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K). Dacă se consideră că între particule se exercită totuși o interacțiune slabă, de natură cvasielas-

tică, adică proporțională cu deplasarea de la poziția de echilibru, atunci energia cinetică medie pe grad de libertate rămîne neschimbată, iar pentru energia potențială medie se ia aceeași valoare. Într-un sistem de particule cu interacțiuni cvasielastice energia totală medie pe grad de libertate este K_BT. Acest rezultat se poate generaliza, iar la echilibrul termic valoarea medie a unei cantități oarecare $\overline{A}(\vec{p}, \vec{q})$ dintr-un sistem, în funcție de coordonatele $\vec{q}$ și de impulsurile $\vec{p}$, este dată de relația [1]

$$\bar{A} = \frac{\int A(\vec{p}, \vec{q}) \exp\left[-\frac{E(\vec{p}, \vec{q})}{K_BT} \right] \mathrm{d}\vec{p}\, \mathrm{d}\vec{q}}{\int \exp\left[-\frac{E(\vec{p}, \vec{q})}{K_BT} \right] \mathrm{d}\vec{p}\, \mathrm{d}\vec{q}}, \tag{6.3}$$

unde $E(\vec{p}, \vec{q})$ reprezintă energia totală a elementelor considerate. Considerăm un sistem (cristalul) cu N particule și în coordonatele carteziene, vom avea

$$\begin{cases} \vec{p} = (p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, p_{x2}, p_{y2}, p_{z2}, \ldots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}), \\ \vec{q} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, x_N, y_N, z_N). \end{cases} \tag{6.4}$$

Pentru particula de ordinul i se poate scrie

$$p_{xi} = M_i \frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t}. \tag{6.5}$$

Energia cinetică a acestei particule este

$$E_i = \frac{Mv_i^2}{2} = \frac{M^2v_i^2}{2M} = \frac{p_i^2}{2M}. \tag{6.6}$$

Pentru cele N particule rezultă

$$E_N = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{N} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2). \tag{6.7}$$

Conform cu (6.3) și (6.6), dacă interacțiunile dintre particule sînt slabe, nelijindu-se energia potențială, pentru energia medie $\bar{u}$ a unei singure particule din cele N rezultă

$$\bar{u} = \frac{\frac{1}{2M} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 \exp\left[-\frac{p_x^2}{2MK_BT} \right] \mathrm{d}p_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{p_x^2}{2MK_BT} \right] \mathrm{d}p_x}$$

sau, sub altă formă,

$$\bar{u} = K_B T \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y^2 \exp[-y^2]\,dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-y^2]\,dy}$$

de unde se obține

$$\bar{u} = K_B T \frac{\frac{1}{2}\pi^{1/2}}{\pi^{1/2}} = \frac{1}{2} K_B T. \tag{6.8}$$

Această relație exprimă energia cinetică medie a unei particule libere, pe un grad de libertate. Pentru cele N particule considerate și pentru trei grade de libertate, vom avea

$$\bar{U} = \frac{3}{2} N K_B T \tag{6.9}$$

sau pentru un kilomol

$$\bar{U} = \frac{3}{2} RT. \tag{6.10}$$

Energia internă a sistemului cuprinde în acest caz numai energia mișcării de translație și este egală cu energia internă a unui gaz ideal.

Pentru căldura specifică la volum constant, vom avea

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R. \tag{6.11}$$

Această valoare este pe jumătate din valoarea determinată experimental. Pentru solidele în care celula primitivă ar cuprinde doi atomi, deci pentru cazul care corespunde unui gaz ideal biatomic, $C_v = \frac{5}{2} R$. Se observă că modelul gazului ideal nu dă rezultate satisfăcătoare în cazul unei structuri cristaline. De aceea se va trece de la mișcarea de translație la mișcarea de oscilație în jurul unui punct fix

6.1.2. Modelul oscilatorului armonic în jurul unui punct fix

Se consideră că rețeaua cristalină constă dintr-un ansamblu de atomi care pot oscila, după diferite moduri, optice sau acustice, în

jurul unui punct fix. Energia totală a unui oscilator armonic pentru un singur grad de libertate este dată de relația

$$E = E_c + E_p$$

sau

$$E = \frac{p^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} q^2, \tag{6.12}$$

unde q este o coordonată.

La echilibru termic, energia medie a unui oscilator pentru un grad de libertate, va fi

$$\bar{u} = \frac{1}{2M} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 \exp\left[-\frac{p_x^2}{2MK_BT}\right] dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{p_x^2}{2MK_BT}\right] dp_x} + \frac{M\omega^2}{2} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} q^2 \exp\left[-\frac{M\omega^2 q^2}{2K_BT}\right] dq}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{M\omega^2 q^2}{2K_BT}\right] dq}. \tag{6.13}$$

Primul termen din membrul al doilea este egal cu $\frac{1}{2} K_B T$. În cel de al doilea termen se face înlocuirea

$$y^2 = \frac{M\omega^2 q^2}{2K_BT}$$

și se obține

$$K_BT \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y^2 \exp[-y^2]\, dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-y^2]\, dy} = \frac{1}{2} K_BT,$$

deci

$$\bar{u} = \frac{1}{2} K_BT + \frac{1}{2} K_BT = K_BT. \tag{6.14}$$

Pentru cei N oscilatori dintr-un kilomol cu trei grade de libertate, rezultă

$$U_M = 3NK_BT = 3RT. \tag{6.15}$$

CU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Căldura specifică molară la volum constant, devine

$$C_v = \left(\frac{\partial U_M}{\partial T}\right)_v = 3R. \tag{6.16}$$

Acest rezultat a fost obținut de Dulong și Petit și se verifică satisfăcător la metale la temperatura mediului ambiant. Experiența arată că la temperaturi joase, C_v la cristalele nemetalice tipice scade cu T^2, în timp ce la metalele reprezentative C_v scade cu T. Variația cu T^2 este caracteristică rețelei, în special celei cubice, în timp ce variația cu T este caracteristică acelei părți din căldura specifică legată de condiția electronică.

6.1.3. Modelul oscilatorilor independenți (modelul lui Einstein)

Se consideră un cristal cu N atomi, deci cu un număr de $3N$ oscilatori armonici, independenți care au aceeași frecvență de oscilație ν. Pentru a calcula energia medie a acestor oscilatori se calculează mai întîi energia medie a unui singur oscilator care primește energie în mod continuu de la o valoare zero la o valoare maximă E.

Într-un timp t, un număr N de oscilatori, din numărul total N_0, vor primi energie în intervalul de valori de la zero la E, deci acești oscilatori se vor transforma (vor trece) de la o stare de energie la alta. În intervalul de timp $\mathrm{d}t$, se vor transforma primind o energie $\mathrm{d}E$ un număr $\mathrm{d}N$ de oscilatori. Viteza de trecere de la o stare de energie la alta, „viteza de transformare", se definește prin $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$ și este proporțională cu numărul oscilatorilor care nu s-au transformat încă,

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = a(N_0 - N). \tag{6.17}$$

Energia $\mathrm{d}E$ primită de un oscilator este proporțională cu timpul $\mathrm{d}t$,

$$\mathrm{d}E = b\,\mathrm{d}t.$$

Relația (6.17) se mai poate scrie

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E}\cdot\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = b\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E},$$

de unde rezultă

$$\frac{dN}{dE} = \frac{a}{b}(N_0 - N)$$

sau

$$\frac{dN}{dE} = \alpha(N_0 - N). \tag{6.18}$$

Deoarece

$$dN = -d(N_0 - N)$$

și

$$-\frac{d(N_0 - N)}{dE} = \alpha(N_0 - N),$$

prin integrare rezultă

$$\ln(N_0 - N) = -\alpha E + C.$$

Pentru $N = 0$, $E = 0$ avem $C = \ln N_0$, deci

$$\ln \frac{N_0 - N}{N_0} = -\alpha E$$

sau

$$N = N_0(1 - e^{-\alpha E}). \tag{6.19}$$

Pentru a determina valoarea lui α se scrie expresia energiei totale a celor N_0 oscilatori care primesc energia maximă E,

$$U = \int_0^E E \cdot dN. \tag{6.20}$$

Deoarece

$$E = -\frac{1}{\alpha} \ln \frac{N_0 - N}{N_0},$$

rezultă

$$U = -\frac{1}{\alpha} \int_0^{N_0} \ln \frac{N_0 - N}{N_0} dN. \tag{6.21}$$

Se fac înlocuirile

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = x, \; dN = -N_0 dx$$

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și din (6.21) se obține

$$U = -\frac{1}{\alpha} N_0 \int_1^0 \ln x \, dx = \frac{1}{\alpha} N_0. \tag{6.22}$$

Energia medie a unui singur oscilator este

$$\bar{u} = \frac{N_0}{\alpha} \cdot \frac{1}{N_0} = \frac{1}{\alpha}.$$

Deoarece

$$\bar{u} = K_B T = \frac{1}{\alpha},$$

rezultă

$$\alpha = \frac{1}{K_B T}, \tag{6.23}$$

iar relația (6.19) devine

$$N = N_0 \left(1 - e^{-\frac{E}{K_B T}}\right) \tag{6.24}$$

și dă o relație pentru numărul de oscilatori transformați N față de numărul total N_0. În figura 6.1 este reprezentată curba $E = f(N)$.

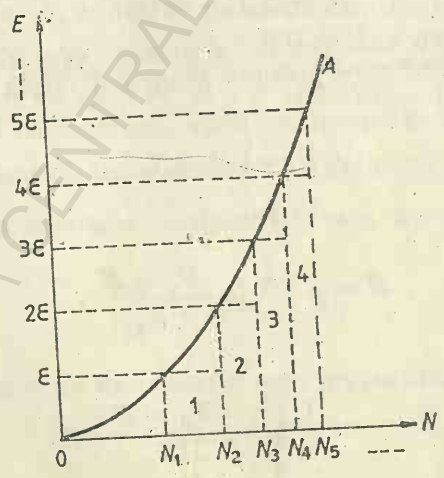


Fig. 6.1

Numărul oscilatorilor care au primit energie de la zero la E este dat de suprafața cuprinsă între OA și ON. Dacă transferul de energie are loc prin cuante de energie $\varepsilon = h\nu$, atunci energia totală U a

acestor oscilatori transformaţi se poate calcula făcînd suma suprafeţelor dreptunghiulare elementare 1, 2, 3, 4, ..., N_0,

$$U = \varepsilon(N_2 - N_1) + 2\varepsilon(N_3 - N_2) + 3\varepsilon(N_4 - N_3) + \dots \qquad (6.25)$$

În acest caz vom scrie

$$N_1 = N_0(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{K_B T}}); \; N_2 - N_1 = N_0(e^{-\frac{\varepsilon}{K_B T}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{K_B T}}),$$

$$N_2 = N_0(1 - e^{-\frac{2\varepsilon}{K_B T}}); \; N_3 - N_2 = N_0(e^{-\frac{2\varepsilon}{K_B T}} - e^{-\frac{3\varepsilon}{K_B T}}),$$

$$N_3 = N_0(1 - e^{-\frac{3\varepsilon}{K_B T}}); \; N_4 - N_3 = N_0(e^{-\frac{3\varepsilon}{K_B T}} - e^{-\frac{4\varepsilon}{K_B T}}),$$

. . . . . .

şi se obţine

$$U = \varepsilon N_0(e^{-\frac{\varepsilon}{K_B T}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{K_B T}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{K_B T}} + \dots). \qquad (6.26)$$

În această progresie geometrică cu raţia $r = e^{-\frac{\varepsilon}{K_B T}} < 1$, suma termenilor fiind

$$S = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}} - 1}$$

rezultă

$$U = \frac{\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}} - 1}$$

şi, pentru un singur oscilator, se obţine

$$\bar{u} = \frac{U}{N_0} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1}. \qquad (6.27)$$

Această relaţie este cunoscută sub numele de formula lui Planck pentru energia medie a unui oscilator. La temperaturi ridicate, deci pentru $K_B T \gg h\nu$ ($K_B T \gg \hbar\omega$), numitorul relaţiei (6.27) se poate dezvolta

$$e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1 = \left(1 + \frac{h\nu}{K_B T} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 + \dots - 1\right) \simeq \frac{h\nu}{K_B T},$$

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar pentru $\bar{u}$ rezultă expresia

$$\bar{u} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{K_B T}} = K_B T. \tag{6.28}$$

Deci la temperaturi ridicate energia medie a unui oscilator liniar armonic are aceeași valoare atît în teoria clasică, cît și în cea cuantică.

Energia celor $3N$ oscilatori considerați inițial va fi

$$U = 3N\,\bar{u} = \frac{3N\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}} - 1} = \frac{3N\,h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1} \tag{6.29}$$

și căldura specifică la volum constant va fi egală cu

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{d}{dT}\left[\frac{3N\,h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1}\right]$$

de unde se obține

$$C_v = 3NK_B\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{K_B T}}}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1}. \tag{6.30}$$

a) La temperaturi ridicate, $\frac{h\nu}{K_B T} \ll 1$, relația (6.30) devine

$$C_v \approx 3NK_B\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{h\nu}{K_B T} + \ldots\right)^2} \approx 3NK_B = 3R. \tag{6.31}$$

Se ajunge în acest caz la rezultatele teoriei clasice, date de Dulong și Petit.

b) La temperaturi coborîte, $\frac{h\nu}{K_B T} \gg 1$ și $\exp\left[\frac{h\nu}{K_B T}\right] \gg 1$, și se obține

$$C_v = 3NK_B\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 \exp\left[-\frac{h\nu}{K_B T}\right]. \tag{6.32}$$

Modelul lui Einstein se verifică satisfăcător la temperaturi joase, atribuind oscilatorilor frecvențe mult mai mari decît cele sonore. Limitarea domeniului de aplicabilitate a acestui model se datorește faptului că undele elastice din cristal au aceeași frecvență. Acest model aproximează mai bine spectrul fononilor optici. Relația (6.30)

poate fi pusă și sub altă formă, dacă se introduce notația $\frac{h\nu}{K_B} = \theta_E$, unde θ_E este denumită temperatura Einstein [2]:

$$C_v = 3NK_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}. \tag{6.33}$$

6.1.4. Modelul lui Debye (modelul continuului)

Debye consideră că oscilatorii atomici sînt cuplați, iar modurile de oscilație trebuie privite ca niște oscilații într-un mediu continuu. Această ipoteză devine cu atît mai verosimilă, cu cît lungimea de undă λ, fiind mai mare decît constanta rețelei a, la oscilații iau parte regiuni mai mari din cristal, care oscilează coerent. Dabye face următoarele ipoteze:

a. Cristalul este un mediu omogen, capabil să oscileze în toate direcțiile, ținînd cont și de condițiile de graniță.

b. Se impune o lungime de undă minimă λ_{min} sau o frecvență maximă ν_0.

c. Neglijîndu-se fenomenele de dispersie provocate de rețeaua cristalină, se consideră că viteza de propagare a sunetului este independentă de vectorul de undă $\vec{K}$,

$$\omega = v_0 K;\ 2\pi\nu = v_0 K;\ K = 2\pi \frac{\nu}{v_0}.$$

De aici rezultă că în aproximația Debye curba de dispersie $\omega = f(K)$ se apropie mai mult de ramura acustică, în timp ce în aproximația lui Einstein această curbă se apropie mai mult de ramura optică.

d. Frecvența cu care se propagă oscilațiile armonice în solidul continuu va depinde de viteza de propagare v, de direcțiile de propagare x, y, z și de numerele cuantice n_x, n_y, n_z

$$\nu = \frac{v}{2}\sqrt{\left(\frac{n_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{z}\right)^2} \tag{6.34}$$

sau

$$\nu = \frac{v}{2} R, \tag{6.35}$$

unde R este vectorul de poziție a punctelor din cristal față de un punct origine arbitrar ales. Deci fiecare punct avînd o altă poziție relativă va avea și o altă frecvență. Într-o pătură sferică cu grosime

dR se vor găsi $4\pi R^2 dR$ puncte (atomi). Cu valoarea lui R și dR din (6.35), numărul punctelor, deci numărul frecvențelor permise, într-o optime din pătura considerată va fi

$$dN_1 = \frac{4\pi\nu^2}{v^3}\, d\nu. \tag{6.36}$$

Se ia $\frac{1}{8}$ deoarece în sistemul cubic și în alte sisteme cristaline, fiecare nod aparține la 8 celule. Într-un volum V în jurul punctului definit prin R vom avea

$$dN_\nu = \frac{4\pi\nu^2}{v^3}\, d\nu V; \tag{6.37}$$

dN_ν reprezintă deci numărul frecvențelor asociate oscilatorilor atomici din volumul V, valorile lor fiind cuprinse între ν și $\nu + d\nu$. Dacă se consideră că în acest volum V din cristal iau naștere unde longitudinale și un număr dublu de oscilații transversale, cu vitezele de propagare v_l și v_t, relația (6.37) devine

$$dN_\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \nu^2\, d\nu. \tag{6.38}$$

Prin integrare se obține

$$N_\nu = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \nu_0^3; \tag{6.39}$$

N_ν reprezintă numărul de frecvențe sau numărul de puncte (atomi) din volumul V în jurul unui punct definit prin vectorul R. Deoarece R este definit prin parametrii x, y, z, rezultă că N_ν reprezintă de fapt vibrațiile după cele trei direcții, fiind echivalent cu $3N_\nu$ oscilatori (moduri de oscilație). Expresia (6.39), fără coeficientul $\frac{1}{3}$, exprimă un număr de $9N_\nu$ oscilatori cu frecvențe cuprinse în intervalul ν și $\nu + d\nu$. Conform cu (6.27) energia medie a acestor $9N_\nu$ oscilatori (moduri de oscilație) va fi

$$\overline{W} = 4\pi V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \int_0^{\nu_0} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1}\, \nu^2\, d\nu, \tag{6.40}$$

ν_0, fiind frecvența maximă. Făcîndu-se substituția :

$$\frac{h\nu}{K_B T} = x; \quad \nu = \frac{K_B T}{h} \cdot x.$$

pentru $\nu = 0$, $x = 0$, iar pentru $\nu = \nu_0$, $x_0 = \dfrac{h\nu_0}{K_B T}$ și se obține

$$\overline{W} = 4\pi V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \int_0^{\frac{h\nu_0}{K_B T}} h \frac{K_B^3 T^3}{h^3} x^3 \frac{K_B T}{h} \, dx}{e^x - 1},$$

sau

$$\overline{W} = 4\pi V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) h \left(\frac{K_B T}{h}\right)^4 \cdot \int_0^{\frac{h\nu_0}{K_B T}} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx.$$

Dacă θ_D — temperatura Debye — este egală cu $\theta_D = \dfrac{h\nu_0}{K_B}$, rezultă

$$\overline{W} = 4\pi V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \nu_0^3 \frac{K_B T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx$$

sau

$$\overline{W} = 9NK_B \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx. \qquad (6.41)$$

Această expresie reprezintă energia medie a celor N atomi cu moduri de vibrație după cele trei direcții (x, y, z), deci a $9N$ moduri de vibrație (oscilatori) cu frecvența cuprinsă în intervalul ν și $\nu + d\nu$.

Cazuri limită:

a) *Temperaturi ridicate.* În acest caz $T \gg \theta_D$; x este mic și se poate scrie

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^2}{\left(1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \ldots\right) - 1} = \frac{x^3}{x\left(1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!} + \ldots\right)} =$$

$$= \frac{x^2}{1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!}} \approx x^2.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deci

$$\bar{W} = 9NK_B \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 \, dx$$

și

$$\bar{W} = 9NK_B \frac{T^4}{\theta_D^3} \cdot \frac{1}{3} \left| x^3 \right|_0^{\frac{\theta_D}{T}} = 3NK_B T,$$

de unde rezultă

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{W}}{\partial T} \right)_V = 3NK_B = 3R, \tag{6.42}$$

o valoare egală cu cea din teoria clasică.

b) *Temperaturi foarte scăzute.* Deoarece $T \ll \theta_D$, x are o valoare relativ mare. În relația (6.41) se face înlocuirea

$$D(T) = 3 \frac{T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx, \tag{6.43}$$

unde $D(T)$ este funcția Debye și rezultă

$$\bar{W} = 3NK_B T \, D(T). \tag{6.44}$$

Se înmulțesc numărătorul și numitorul din funcția Debye $D(T)$ cu e^{-x} și avem

$$D(T) = 3 \frac{T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 \cdot e^{-x}}{1 - e^{-x}} \, dx.$$

Deoarece $\frac{1}{1 - e^{-x}}$ reprezintă suma progresiei geometrice

$1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \ldots$, rezultă

$$D(T) = 3 \frac{T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^3 e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \ldots) \, dx.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $T \to 0$, $\frac{\theta_D}{T} \to \infty$ și 0 se poate scrie

$$D(T) = \frac{T^3}{\theta_D^3} \sum_{n=1}^{\infty} x^3 e^{-x} e^{-nx} dx.$$

Efectuîndu-se suma integralelor fiecărui termen, se obține

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = \frac{6\pi^4}{n^4},$$

iar pentru energia $\bar{W}$, vom avea

$$\bar{W} = 3NK_BT \frac{3T^3}{\theta_D^3} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = 3NK_BT \cdot 3 \frac{T^3}{\theta_D^3} \cdot 6 \frac{\pi^4}{90}$$

sau

$$\bar{W} = 9NK_BT \frac{T^3}{\theta_D^3} \cdot \frac{\pi^4}{15}.$$

Pentru C_v, rezultă

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{W}}{\partial T}\right)_V = 465{,}5 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \frac{\text{cal}}{K \cdot \text{mol}}. \qquad (6.45)$$

La temperaturi joase, căldurile specifice la volum constant ale corpurilor solide izolatoare variază cu puterea a treia a temperaturii absolute. Această relație constituie legea T^3 a lui Debye. Temperatura Debye (θ_D) pentru cîteva elemente este dată în (tabelul 16.1) [3].

Tabelul 16.1

Cristalul	Diamant	Fe	C	Na	K	Al	Cu	Pb	Sn	Cs	W
θ_D(K)	1840	470	2230	158	91	428	343	105	200	38	400

În figura 6.2 se dau curbele de variație ale căldurilor specifice, (C_v) cu temperatura, după modelul lui Einstein și a lui Debye.

După modelul lui Debye rezultă o descreștere mai lentă a lui C_v cu temperatura, care se verifică foarte bine la temperaturi joase, unde sînt excitate numai modurile acustice cu frecvențe relativ mici. La cristalele moleculare, cum ar fi de exemplu, benzenul, dato-

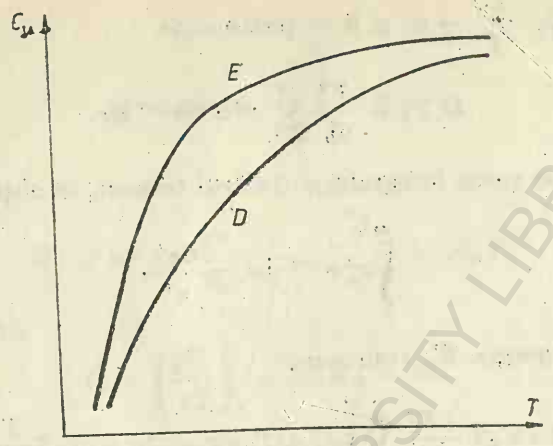


Fig. 6.2

rită proceselor de rotație ale moleculelor, modelul lui Debye nu dă rezultate satisfăcătoare. Din modul de variație a lui C_v cu temperatura, la metale, în cazul temperaturilor joase, rezultă că apare o componentă a lui C_v, datorită electronilor liberi care variază cu T.

La cristalul de KCl și alte cristale ionice temperatura Debye prezintă un maxim în jurul lui 4K. Unele îmbunătățiri aduse modelului lui Debye consideră că modurile de vibrație longitudinale și transversale au o lungime de undă maximă comună și două frecvențe diferite ν_l și ν_t.

6.2. Efecte anarmonice în cristale

Deoarece în expresia energiei potențiale a oscilatorilor s-au considerat numai termenii pătratici ai deplasărilor în jurul punctului de echilibru, ne-am referit numai la mișcările armonice. Din fenomenele armonice rezultă că:

— nu există dilatație termică;

— constantele elastice adiabatice și izotermice sînt egale;

— constantele elastice sînt independente de presiune și temperatură;

— nu există interacțiuni între undele elastice, cristaline;

— undele din cristal nu se amortizează și nu-și schimbă forma cu timpul;

— căldura specifică devine constantă la temperaturi înalte.

În cristalele reale nici una dintre aceste ipoteze nu este îndeplinită, deoarece termenii superiori celor pătratici, din expresia deplasărilor interatomice, nu pot fi neglijați și în consecință oscilațiile

rețelei sînt anarmonice. O dovadă a efectelor anarmonice o constituie fenomenul de formare a unui fonon prin interacțiunea a doi fononi. Astfel, Shiren [4] a obținut într-un cristal de MgO din două fascicule longitudinale paralele de fononi cu frecvența de 9,30 GHz și 9,18 GHz, un fascicul rezultant de fononi longitudinali cu frecvența de 18,38 GHz. Puterea la intrare în cristal era de aproximativ 0,5 W/cm^2. După un parcurs în cristal mai mare de 2 cm s-a putut stabili compunerea celor doi fononi ($\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3$ sau $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$), prin transformarea energiei care s-a urcat pînă la 70 %.

Rollins și colaboratorii săi [5] au realizat o interacțiune trifononică folosind undele ultrasonore. O undă de 10 MHz se propagă într-un disc circular de metal spre centrul discului, unde întîlnește o altă undă de 15 MHz. Se formează o undă tot longitudinală cu frecvența de 25 MHz. Mecanismul interacțiunilor, deci mecanismul oscilațiilor anarmonice, s-ar putea explica astfel: un fonon produce o deformare elastică, periodică, care modulează în spațiu și timp constanta elastică a cristalului. Cel de al doilea fonon suportă această modulație a constantei elastice și este împrăștiat în același mod ca de o rețea în oscilație.

În cazul oscilațiilor armonice nu are loc o modulație a constantei elastice.

6.2.1. Dilatarea termică

Energia potențială a doi atomi care se găsesc deplasați cu o distanță x față de poziția lor de echilibru la temperatura de 0 K, se poate exprima sub forma

$$U(x) = C_1x^2 - C_2x^3 - C_3x^4, \tag{6.46}$$

unde C_1, C_2 și C_3 sînt pozitivi. Termenul în x^3 reprezintă asimetria respingerii mutuale a celor doi atomi, iar termenul în x^4 reprezintă atenuarea vibrației la amplitudini mari.

Dilatarea cristalului este dată de valoarea medie a deplasării x și această mărime se poate calcula din funcția de distribuție a lui Boltzmann care face legătura între valorile posibile ale lui x și probabilitățile lor termodinamice

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp\left[-\frac{U(x)}{K_BT}\right] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{U(x)}{K_BT}\right] dx} \tag{6.47}$$

Dacă se face notația $\beta = \dfrac{1}{K_B T}$, atunci (6.47) devine

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\beta U(x)]\, dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta U(x)]\, dx}. \qquad (6.47, a)$$

Pentru integrala de la numărătorul relației (6.47,a) vom avea

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x \exp[-\beta(C_1 x^2 - C_2 x^3 - C_3 x^4] =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta C_1 x^2] x \exp[\beta C_2 x^3 + \beta C_3 x^4]\, dx.$$

Dezvoltînd în serie a doua exponențială și oprindu-ne la primul termen pe care-l înmulțim cu x, se obține

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta C_1 x^2](x + \beta C_2 x^4 + \beta C_3 x^5)\, dx. \qquad (6.48)$$

Expresia (6.48) cuprinde trei integrale:

$$1) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta C_1 x^2] x\, dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta C_1 x^2]\, dx^2 =$$

$$= \frac{1}{2\beta C_1} \exp[-\beta C_1 x^2] \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

$$2) \beta C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta C_1 x^2] x^4\, dx = -\frac{\beta C_2}{2\beta C_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta C_1 x^2] x^3 \times$$

$$\times d(-\beta C_1 x^2) = \frac{3\beta C_2}{2\beta C_1} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp[-\beta C_1 x^2]\, dx =$$

BCUIAI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= \frac{3\beta C_2}{(4\beta C_1)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x \, \mathrm{d}\left[\exp\left(-\beta C_1 x^2\right)\right] = \frac{3\beta C_2}{(4\beta C_1)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\beta C_1 x^2\right] \mathrm{d}x.$$

În această ultimă formă a integralei se face înlocuirea $[\beta C_1 x^2]^{1/2} = y$ și se obține

$$\frac{3\beta C_2}{(4\beta C_1)^2} \cdot \frac{1}{(\beta C_1)^{1/2}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-y^2\right] \mathrm{d}y =$$

$$= \frac{3\beta C_2}{(4\beta C_1)^2} \cdot \frac{1}{(\beta C_1)^{1/2}} \cdot \frac{\pi^{1/2}}{(\beta C_1)^{1/2}} = \frac{3\pi^{1/2} C_2}{4\beta^{3/2} C_1^{5/2}}.$$

3) $\beta C_3 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\beta C_1 x^2\right] x^5 \, \mathrm{d}x = 0$, deoarece integrandul este o funcție impară.

Pentru integrala de la numitor se obține

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\beta U(x)\right] \mathrm{d}x \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\beta C_1 x^2\right] \mathrm{d}x = \left(\frac{\pi}{\beta C_1}\right)^{1/2}.$$

Deci pentru $\langle x \rangle$ vom avea

$$\langle x \rangle = \frac{\dfrac{3\pi^{1/2} C_2}{4\beta^{3/2} C_1^{5/2}}}{\left(\dfrac{\pi}{\beta C_1}\right)^{1/2}} = \frac{3C_2}{4C_1^2} \cdot K_B T. \tag{6.49}$$

Cu ajutorul lui $\langle x \rangle$ se poate calcula valoarea coeficientului de dilatare termică liniară, din relația

$$\alpha = \frac{1}{\langle x \rangle} \cdot \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial T}. \tag{6.50}$$

Dăm mai jos valorile lui α pentru cîteva metale, deduse pe această cale [6] (tabelul 16.2).

Tabelul 16.2

Metalul	Li	Na	K	Cs	Cu	Ag	Au	Pt	Al	Pb	Fe	Ni	Cr
$\alpha \cdot 10^6 (\mathrm{K}^{-1})$	45	75	83	97	17	19	14	8,9	23,6	28,8	11,7	12,5	7,5

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.3. Procese de tipul „N" și „U"

În procesele de interacțiune a doi fononi cu vectorii de undă $\vec{q}_1$ și $\vec{q}_2$, cu formarea unui fonon cu vectorul de undă $\vec{q}_3$, legea de conservare a impulsului trebuie să cuprindă și un vector al rețelei reciproce

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \hbar\vec{K}_g,$$
$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{K}_g. \tag{6.51}$$

Procesele de interacțiune fononice în care $\vec{K}_g = 0$ se numesc procese normale — procese „N" — și au loc în medii continue, fără modificarea impulsului prin ciocnire.

Procesele pentru care $\vec{K}_g \neq 0$ se numesc după Peierls [7] procese „de răsturnare", procese „Umklapp", procese „U".

În acest tip de procese de interacțiuni, dacă $\vec{K}_g$ are valori cuprinse în prima zonă Brillouin, poate să apară un fonon cu vectorul de undă $\vec{q}_3$ de sens invers, celor din suma $(\vec{q}_1 + \vec{q}_2)$.

În general în procesele „U", prin interacțiunea a doi fononi cu vectorul de undă de același sens poate să apară un fonon cu vectorul de undă de sens opus.

Procesele „U" apar mai ușor în mediile cu temperaturi ridicate, unde toți fononii sînt excitați.

BIBLIOGARFIE

1. Ziman, J. M., *Electrons and Phonons*, Blackie and Son. Ltd., London, 1960.
2. Levy, R. A., *Principles of Solid State Physics*, Acad. Press., New York, London, 1968.
3. Azaroff, L. V., *Introductions to solids*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.
4. Shiren, L., „Phys. Rev. Lett.", 11, 3, 1963.
5. Rollins, E. și colab., „Phys. Rev.", 136 A, 597, 1964.
6. Ignat, M., *Întrebări și exerciții de termodinamică și fizică statistică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981.
7. Harrison, W.A., *Solid State Theory* (trad. în l. rusă). Mir, Moskva, 1972.

Capitolul 7

STATISTICA ELECTRONILOR ÎN CRISTALE

7.1. Introducere

La formarea unui cristal, datorită forțelor de interacțiune, atomii elementelor metalice pierd ușor electronii de valență, care devin electroni de conducție, în timp ce atomii elementelor nemetalice își păstrează acești electroni, iar uneori au tendința chiar de a capta alți electroni. Astfel se explică existența electronilor liberi în metale.

Dacă se neglijează interacțiunile electron-electron și electron-rețea, sistemul de electroni care se supune principiului de excluziune al lui Pauli formează gazul Fermi de electroni liberi.

Plecînd de la modelul electronilor liberi, clasic, s-au putut explica multe dintre proprietățile metalelor, reușindu-se să se deducă o serie de legi fundamentale ale stării metalice : legea lui Ohm, legea Wiedemann-Franz pentru raportul dintre conductivitatea termică și conductivitatea electrică, se poate stabili expresia tensiunii Hall.

Cu modelul electronilor liberi, la care s-a aplicat statistica cuantică Fermi-Dirac, sau cu modelul electronilor slab legați sau strîns legați de rețea, prin care s-a ajuns la formularea teoriei benzilor de energie în cristale, s-au explicat și alte fenomene, cum ar fi existența unui parcurs liber mediu prin cristale relativ mare, precum și capacitatea calorică și susceptibilitatea paramagnetică a electronilor.

Gazul Fermi este un sistem de particule (electroni) identice care nu prezintă interacțiuni reciproce, dar se supun principiului de excluziune al lui Pauli. Un astfel de sistem de particule în interacțiune se numește lichid Fermi.

7.2. Nivele de energie în gazul Fermi

Deoarece energia potențială a electronilor este neglijabilă, ecuația de undă a lui Schrödinger pentru un astfel de sistem este de forma [1]

$$\Delta\psi = -\frac{2m}{\hbar^2} E\psi \tag{7.1}$$

sau

$$\Delta\psi = K^2\psi, \tag{7.2}$$

unde
$$K^2 = -\frac{2m}{\hbar^2} E. \tag{7.3}$$

Ecuaţia (7.1) are soluţia de forma
$$\psi = C \exp [\mathrm{i} \vec{K} . \vec{r}], \tag{7.4}$$
cu condiţia ca funcţia de undă ψ să fie ortonormată pe volumul V al cristalului
$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}V = 1, \tag{7.5}$$
ceea ce impune ca
$$\psi = \left(\frac{1}{V}\right) \exp [\mathrm{i} \vec{K} . \vec{r}] \tag{7.6}$$
şi ψ să fie nulă la suprafaţa cristalului. Pentru un electron care se deplasează după o direcţie pe un segment L, ecuaţia lui Schrödinger devine
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0, \tag{7.7}$$
cu soluţia generală
$$\psi = \psi_0 \exp [\mathrm{i} \vec{K} . \vec{x}] \tag{7.8}$$
sau
$$\psi = C_1 \sin Kx + C_2 \cos Kx \tag{7.9}$$
şi cu valoarea lui K din (7.3) se obţine
$$\psi = C_1 \sin 2\pi \frac{\sqrt{2mE}}{h} x + C_2 \cos 2\pi \frac{\sqrt{2mE}}{h} x. \tag{7.10}$$
Cu condiţiile la limită: pentru $x = 0$ şi $x = L$, $\psi = 0$, rezultă
$$C_2 = 0, \; C_1 = \sin 2\pi \frac{\sqrt{2mE}}{h} L = 0,$$
deci
$$\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h} L = n\pi$$
şi
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 . n^2 \tag{7.11}$$
Deoarece $\frac{\pi}{L} n = K_n$, se obţine
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot K_n^2, \tag{7.12}$$

BCU IAŞI | CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

unde $\vec{K}_n$ este vectorul de undă al undei electronice în rețeaua cristalină normală (directă). Relația (7.12) exprimă energia proprie a electronului care se deplasează limitat, după o singură direcție. Dacă mișcarea electronului se raportează la cele trei direcții din spațiu x, y, z, pe aceeași lungime L (într-o cutie de potențial) funcția de undă ψ prezintă periodicitatea

$$\begin{cases} \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z). \end{cases}$$

Soluția ecuației Schrödinger este de forma

$$\psi = \psi_0 \exp[i \vec{K} \cdot \vec{r}] \tag{7.13}$$

sau

$$\psi = A \sin \frac{n_x \pi}{L} x \sin \frac{n_y \pi}{L} y \sin \frac{n_z \pi}{L} z,$$

fiindcă cu condițiile la limită impuse, termenii în cosinus dispar.

Deoarece

$$K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

pentru energia proprie a electronului în cutia de potențial cu latura L, rezultă

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \tag{7.14}$$

Pe nivelul fundamental $n_x = n_y = n_z = 0$, se găsesc doi electroni cu spinul $S = \pm \frac{1}{2}$. Următoarele nivele energetice trebuie să satisfacă condiția $n^2 = 1$, care se poate realiza prin combinațiile date în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1

n_x	1	1	−1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0
n_y	0	0	0	0	1	1	−1	−1	0	0	0	0
n_z	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	−1	−1
S	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

La zero absolut sînt ocupate toate nivelele energetice pînă la o limită superioară, care constituie limita Fermi sau nivelul Fermi [2].

Dacă N reprezintă numărul de electroni pe unitatea de volum, atunci nivelele energetice fundamentale ocupate de acești electroni pot fi reprezentate ca puncte în interiorul unei sfere din spațiul vectorilor de undă $\vec{K}$ cu raza K_F și cu energia maximă E_F (0). Relația (7.11) devine în acest caz

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n_F^2. \tag{7.15}$$

Datorită proprietății de spin, numărul de electroni este dublu. Numărul de stări energetice este dat de raportul dintre volumul sferei Fermi din spațiul $\vec{K}$ și volumul unei stări din acest spațiu.

Volumul sferei Fermi este

$$\frac{4\pi}{3}K_F^3 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 n_F^3.$$

Volumul unei stări energetice în același spațiu $\vec{K}(V_K)$ este

$$V_K = \left(\frac{\pi}{L}\right)^3,$$

deoarece între două puncte vecine din spațiul $\vec{K}$ distanța este $\left(\frac{\pi}{L}\right)$.

Numărul de stări energetice în spațiul $\vec{K}$ considerat este

$$\frac{\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 n_F^3}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} = \frac{4\pi}{3}n_F^3,$$

iar numărul de electroni cu aceste stări energetice va fi

$$NL^3 = 2 \cdot \frac{4\pi}{3}n_F^3,$$

de unde rezultă

$$n_F = \sqrt[3]{\frac{3}{8\pi}NL^3}.$$

Cu această expresie, din (7.15) se obține

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(\frac{3}{8\pi} NL^3\right)^{2/3}$$

sau

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N)^{2/3}. \tag{7.16}$$

Rezultă deci că la zero absolut electronii de conducție din metal ocupă toate nivelele de energie permise pînă la energia $E_F(0)$ și nu se strîng toți într-o stare de energie nulă cum rezultă din statistica clasică [3].

Temperatura Fermi T_F corespunzătoare se definește prin relația

$$T_F = \frac{E_F^{(0)}}{K_B}. \tag{7.17}$$

Viteza agitației termice electronice la nivelul Fermi (u_F) se deduce din relația

$$\frac{1}{2} m u_F^2 = E_F(0) \tag{7.18}$$

sau din relația

$$m u_F = \hbar K_F. \tag{7.19}$$

În mod obișnuit pentru calculul mărimilor caracteristice nivelului Fermi se folosesc relațiile

$$K_F = (3\pi^2 N)^{1/3} = (29{,}609\ N)^{1/3}\ (\text{cm}^{-1}),$$

$$u_F = \frac{\hbar K_F}{m} = 1{,}175\ K_F\ \ (\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}),$$

$$E_F = 0{,}284 \cdot 10^{-15} \cdot u_F^2\ \ (\text{eV}),$$

$$T_F = 1{,}16 \cdot 10^4\ E_F\ \ (K).$$

În tabelul 7.2 sînt cuprinse valorile acestor mărimi pentru cîteva metale [4].

Tabelul 7.2

Metalul	$N(\text{cm}^{-3})$	$K_F\ (\text{cm}^{-1})$	$u_F(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$	$E_F(\text{eV})$	$T_F(\text{K})$
Li	$4{,}7 \cdot 10^{22}$	$1{,}11 \cdot 10^8$	$1{,}29 \cdot 10^8$	4,72	$5{,}48 \cdot 10^4$
Na	$2{,}65 \cdot 10^{22}$	$0{,}92 \cdot 10^8$	$1{,}07 \cdot 10^8$	3,23	$3{,}75 \cdot 10^4$
Cs	$0{,}91 \cdot 10^{22}$	$0{,}64 \cdot 10^8$	$0{,}75 \cdot 10^8$	1,58	$1{,}83 \cdot 10^4$
Cu	$8{,}45 \cdot 10^{22}$	$1{,}36 \cdot 10^8$	$1{,}57 \cdot 10^8$	7,00	$8{,}12 \cdot 10^4$
Au	$5{,}90 \cdot 10^{22}$	$1{,}20 \cdot 10^8$	$1{,}39 \cdot 10^8$	5,51	$6{,}39 \cdot 10^4$

7.3. Densitatea de stări

Proprietățile electrice ale corpului solid sînt explicate prin modul în care sînt ocupate cu electroni nivelele de energie permise. Gazul Fermi de electroni liberi se supune statisticii cuantice Fermi-Dirac. Probabilitatea ca o anumită stare de energie E_K să fie ocupată cu electroni este dată de funcția de distribuție Fermi-Dirac,

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{K_B T}\right)}, \tag{7.20}$$

unde μ este potențialul chimic, care la $T = 0$ K este egal cu $E_F(0)$. La $T = 0$ K putem avea diferite situații :

a) $E < E_F$ și $\exp\left[\frac{E - E_F}{K_B T}\right] \to 0$, iar $f(E) \to 1$;

b) $E > E_F$ și $\exp\left[\frac{E - E_F}{K_B T}\right] \to \infty$, iar $f(E) \to 0$.

Pentru $T \neq 0$ K și $E = E_F$, $f(E) = \frac{1}{2}$.

În figura 7.1 sînt reprezentate valorile funcției de distribuție $f(E)$ în raport cu E la $T = 0$ K și la $T \neq 0$ K. Rezultă deci că la $T = 0$ K electronii liberi din metale vor ocupa cu aceeași probabilitate maximă (egală cu 1) toate stările energetice aflate sub nivelul Fermi (E_F). Nivelele superioare lui E_F vor fi neocupate, deoarece probabilitatea lor de ocupare $f(E)$ este nulă. Modul de variație a funcției de distribuție $f(E)$ cu energia E este dată de derivata $\frac{\partial f(E)}{\partial E}$. Curba punctată din figura 7.1 reprezintă variația $\frac{\partial f(E)}{\partial E}$ cu E. Pentru $E = E_F$ această curbă prezintă un maxim net, iar lărgimea maximului la semiînălțimea curbei este de ordinul lui $K_B T$.

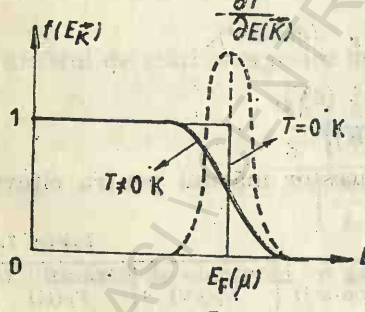


Fig. 7.1

Pentru $T \to 0$, derivata $\frac{\partial f(E)}{\partial E}$ tinde către funcția δ a lui Dirac,

$$\lim_{T \to 0} \frac{\partial f(E)}{\partial E} = -\delta (E - E_F). \tag{7.21}$$

Numărul de electroni în unitatea de volum, N, este egal cu suma numărului mediu de electroni din toate stările de energie posibile,

$$N = \int_0^\infty g(E)\, f(E)\, \mathrm{d}E, \tag{7.22}$$

unde $g(E)$ reprezintă densitatea de stări pe unitatea de interval de energie și pe unitatea de volum.

Deoarece pentru $E < E_F$, $f(E) \approx 1$, pentru sfera Fermi vom avea

$$N = \int_0^{E_F} g(E)\, \mathrm{d}E.$$

Se scoate valoarea lui N din relația (7.16) și se obține

$$\int_0^{E_F} g(E)\, \mathrm{d}E = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

și de aici

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2}. \tag{7.23}$$

În această relație masa m reprezintă masa efectivă și se notează uneori cu m_e^* pentru electronii din banda de conducție și cu m_v^* pentru cei din banda de valență. Dacă E_c reprezintă limita inferioară a benzii de conducție, atunci pentru concentrația electronilor din această bandă se obține

$$N = n = \int_{E_c}^\infty g(E) f(E)\, \mathrm{d}E = \int_{E_c}^\infty \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{\exp\left[\dfrac{E - \mu}{K_B T} \right] + 1} (E - E_c)^{1/2}\, \mathrm{d}E.$$

Pentru $T = 0$ K, $f(E) = 1$ și astfel rezultă

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{E_F} (E - E_c)^{1/2}\, \mathrm{d}(E - E_c),$$

de unde se ajunge la expresia

$$n = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_F - E_c)^{3/2}. \tag{7.24}$$

În același mod se poate calcula și concentrația p a golurilor, iar probabilitatea ca o stare să fie neocupată sau, altfel spus, să fie ocupată cu un gol va fi [5]

$$f_p(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{\exp\left[\dfrac{\mu - E}{K_B T}\right] + 1}. \tag{7.25}$$

Dacă E_v este energia limitei superioare a benzii de valență, atunci pentru concentrația golurilor se obține

$$p = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_v - E_F)^{3/2}. \tag{7.26}$$

În cazul temperaturilor joase ($T \neq 0$) se consideră ca origine a energiilor, $E_c = 0$ și din relația (7.24) se ajunge, prin metode aproximative de calcul la o relație de forma

$$n = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2}(1 + A), \tag{7.27}$$

unde A este un termen direct proporțional cu T^2 și invers proporțional cu E_F^2. Din (7.27) se mai poate conchide că acea concentrație electronică din banda de conducție depinde de temperatură, datorită atît potențialului chimic μ care variază cu temperatura cît și dilatării celulei elementare cristaline. În general termenul A are o valoare mică și dependența lui față de T poate fi neglijată, iar la metale se consideră obișnuit $\mu = E_F$. Statistica Fermi-Dirac se aplică la sistemele care prezintă concentrații mari de purtători, cum ar fi metalele și semiconductorii puternic dopați. Acestea sînt sistemele degenerate în care gradul de ocupare este relativ mare. Gazul Fermi de electroni liberi din metale este un gaz degenerat.

La concentrații mici și cu un grad de ocupare mic, $\exp\left[\dfrac{E - \mu}{K_B T}\right] \gg 1$, și funcția de distribuție Fermi-Dirac trece într-o funcție de distribuție de tip Boltzmann,

$$f(E) \approx \exp\left[-\frac{E - \mu}{K_B T}\right]. \tag{7.28}$$

În acest caz sistemul de particule definit este un sistem nedegenerat. Tranziția de la statistica cuantică (Fermi—Dirac) la statistica cla-

sică (Boltzmann) are loc în jurul unei temperaturi de tranziție (critice) T_c, astfel că [6]

$$K_B T_c \approx E_F, \tag{7.29}$$

unde T_c se numește temperatură de degenerare și se definește prin relația

$$T_c \simeq \frac{E_F}{K_B}. \tag{7.30}$$

La $T > T_c$ gazul electronic este nedegenerat și poate fi considerat ca un gaz perfect, iar la $T < T_c$ gazul electronic este degenerat.

În figura 7.2 este reprezentată mărimea $g(E)f(E) = \frac{dn(E)}{dE}$ în funcție de E, pentru $T = 0$ K (7.2,a) și pentru $T \neq 0$ K (7.2,b).

Modul cum variază densitatea de stări $g(E)$ cu energia electronului E la un metal monovalent și gradul de ocupare la $T = 0$ K sînt reprezentate în figura 7.3. Aceleași mărimi, în aceleași condiții, pentru un metal bivalent sînt reprezentate în figura 7.4.

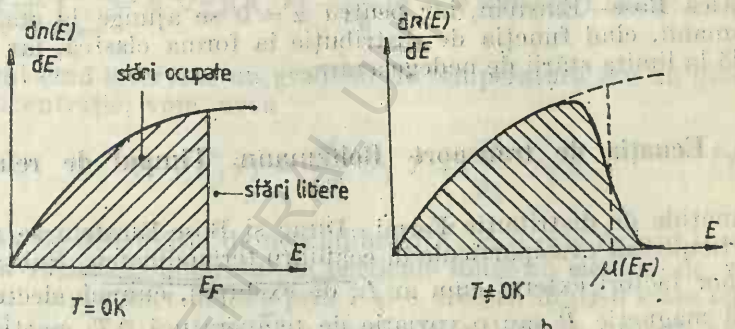


Fig. 7.2

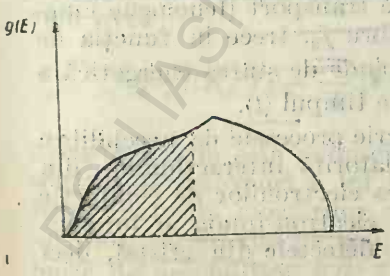


Fig. 7.3

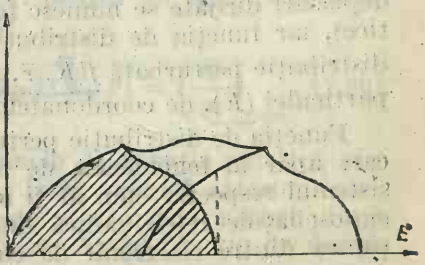


Fig. 7.4

În statistica Fermi-Dirac se definește numărul total de posibilități de distribuție a unui număr N_i de particule identice, pe un număr $g_i(E)$ de stări energetice, cîte o particulă pe fiecare stare energetică. Particulele cărora li se aplică această statistică cu spinul semiîntreg se numesc fermioni.

Din această categorie fac parte: electronul, protonul, neutronul, pozitronul ș.a.

Dacă în distribuția celor N_i particule identice pe cele $g_i(E)$ stări energetice nu se pune nici o restricție asupra numărului de particule dintr-o stare, ne aflăm în cazul statisticii Bose-Einstein. Particulele respective au spinul întreg și se numesc bosoni. Din această categorie fac parte: fotonul, fononul, magnonul ș.a. În general funcția de distribuție pentru o stare de energie E se poate scrie sub forma

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E}{K_B T}\right] + \alpha}. \tag{7.31}$$

unde pentru $\alpha = +1$ avem statistica Fermi-Dirac, pentru $\alpha = -1$ statistica Bose—Einstein, iar pentru $\alpha = 0$ se ajunge la statistica Boltzmann, cînd funcția de distribuție ia forma clasică, iar gazul se află la limita stării de nedegenerare.

7.4. Ecuația de transport Boltzmann. Timpul de relaxare

Funcțiile de distribuție Fermi—Dirac și Bose-Einstein se referă la particule sau cvasiparticule în echilibru termodinamic. Sub acțiunea unor factori externi cum ar fi, de exemplu, cîmpul electric $\vec{\mathcal{E}}$, cîmpul magnetic $\vec{B}$ sau o variație de temperatură ΔT, particulele din sistemele respective sînt scoase din starea de echilibru și apare o mișcare orientată formîndu-se fluxuri de particule (fluxuri de sarcină electrică) sau fluxuri de energie. Fenomenele care cuprind aceste deplasări dirijate se numesc fenomene de transport (fenomene cinetice), iar funcția de distribuție la echilibru f_0, trece în funcția de distribuție perturbată $f(\vec{K}, \vec{r}, t)$, care depinde de starea energetică a particulei $(\vec{K})$, de coordonatele ei $(\vec{r})$ și de timpul (t).

Funcția de distribuție perturbată descrie procesele de neechilibru care apar în fenomenele de transport datorită interacțiunilor din sistemul respectiv cum ar fi interacțiunea electronilor de conducție cu oscilațiile rețelei adică interacțiunea electron-fonon și interacțiunea dintre electronii de conducție și defectele din cristal, deci interacțiunea electron-impuritate.

În cazul unui regim staționar, funcția de distribuție perturbată trebuie să satisfacă ecuația

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cimp}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn}} = 0. \tag{7.32}$$

În cazul în care funcția de distribuție $f(\vec{K}, \vec{r}, t)$ nu depinde explicit de timpul t, avem $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ și rezultă

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cimp}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn}} = 0. \tag{7.33}$$

Primul termen, denumit termenul de cîmp, exprimă mișcarea ordonată (mișcarea de drift) a particulelor, iar cel de al doilea termen, denumit termenul de ciocnire, cuprinde intervenția interacțiunilor electron-fonon și electron-impuritate. Sub acțiunea unui cîmp electric $\vec{\mathcal{E}}$ și a unui cîmp magnetic $\vec{B}$ termenul de cîmp devine de forma

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cimp}} = \vec{v}\, \nabla_{\vec{r}} f(\vec{K}, \vec{r}) - \frac{e}{\hbar}(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}) \nabla_{\vec{K}} f\,(\vec{K}, \vec{r}). \tag{7.34}$$

În cazul cînd intervine un gradient de temperatură sau un gradient de concentrație, vom avea

$$\nabla_{\vec{r}} f(\vec{K}, \vec{r}) = \frac{\partial f}{\partial T} \nabla_{\vec{r}} T + \frac{\partial f}{\partial n} \nabla_{\vec{r}} n. \tag{7.35}$$

Funcția de distribuție de neechilibru $f(\vec{K}, \vec{r}, t)$ este de fapt o consecință a variației numărului de particule dintr-un element de volum în jurul unui punct definit prin $\vec{r}$ și a trecerii dintr-o stare energetică $\vec{K}$ într-o altă stare $\vec{K}'$ a particulelor datorită forțelor externe sau datorită ciocnirilor. Deoarece la echilibru variația totală a funcției de distribuție $f(\vec{K}, \vec{r}, t)$, datorită factorilor externi trebuie să fie egală cu variația datorită ciocnirilor, pentru un regim staționar vom avea

$$\vec{v} \nabla_{\vec{r}} f(\vec{K}, \vec{r}) - \frac{e}{\hbar}(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}) \nabla_{\vec{K}} f(\vec{K}, \vec{r}) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn}}. \tag{7.36}$$

Această relație este cunoscută sub numele de ecuație cinetică sau ecuația de transport a lui Boltzmann. Dacă agentul exterior încetează, datorită ciocnirilor se restabilește starea de echilibru după un timp care definește timpul de relaxare. Astfel funcția de distribuție de neechilibru $f(\vec{K}, \vec{r})$ revine, la încetarea acțiunii cîmpurilor

externe, la funcția de distribuție de echilibru f_0, într-un timp de relaxare $\tau(\vec{K})$, după o lege care se referă la termenul de ciocniri

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = -\frac{f(\vec{K}, \vec{r}) - f_0}{\tau(\vec{K})}. \tag{7.37}$$

Prin integrarea în raport cu timpul se obține

$$f(\vec{K}, \vec{r}) - f_0 = [f(\vec{K}, \vec{r}) - f_0]_{t=0} \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau(\vec{K})}\right]. \tag{7.38}$$

Din (7.38) timpul de relaxare $\tau(\vec{K})$ se poate defini ca timpul după care diferența $f(\vec{K}, \vec{r}) - f_0$ se micșorează de e ori din momentul încetării cîmpurilor externe. În alt mod $\tau(\vec{K})$ este definit ca timpul după care abaterea de la funcția de distribuție de echilibru scade de e ori, din momentul anulării cîmpurilor externe.

În cazul abaterilor mici de la starea de echilibru, termenul de ciocnire din ecuația lui Boltzmann se determină din numărul de particule care trec din starea $\vec{K}$ în starea $\vec{K}'$ și invers.

Probabilitatea de tranziție a particulelor în unitatea de timp din starea $\vec{K}$ în starea $\vec{K}'$ o notăm cu $P(\vec{K}, \vec{K}')$, iar cea a tranzițiilor inverse cu $P(\vec{K}', \vec{K})$.

Tranzițiile sînt posibile dacă starea inițială (de plecare) este ocupată, iar starea finală este liberă. Probabilitatea ca la fiecare tranziție în ambele cazuri starea inițială să fie ocupată, iar cea finală să fie liberă, se exprimă prin expresiile

$$f_0(\vec{K}')[1 - f(\vec{K}) \to (\vec{K} \to \vec{K}'),$$
$$f(\vec{K})[1 - f_0(\vec{K}')] \to (\vec{K}' \to \vec{K}). \tag{7.39}$$

Termenul de ciocnire din (7.37) se poate exprima sub forma

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = \sum_{\vec{K}} P(\vec{K}', \vec{K}) f_0(\vec{K}') \{1 - f_0(\vec{K}) - f(\vec{K}) \sum_{\vec{K}'} P(\vec{K}, \vec{K}') f_0(\vec{K})[1 - f_0(\vec{K}')]\} \tag{7.40}$$

La echilibru termodinamic, conform cu principiul bilanțului detaliat, cele două fluxuri de particule cu sensuri contrare sînt egale și relația (7.40) devine

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn}} = \sum_{\vec{K}'} P(\vec{K}, \vec{K}') f_0(\vec{K})[1 - f_0(\vec{K}')] \cdot \left\{\frac{f(\vec{K}')\,[1 - f(\vec{K})]}{f_0(\vec{K}')[1 - f_0(\vec{K})]} - \frac{f(\vec{K})\,[1 - f(\vec{K}')]}{f_0(\vec{K})\,[1 - f_0(\vec{K}')]}\right\}. \tag{7.41}$$

În cazul perturbațiilor mici, se poate scrie

$$f(\vec{K}) = f_0(E_{\vec{K}}) + f_1(\vec{K}) = f_0(E_{\vec{K}}) - \frac{\mathrm{d}f_0}{\mathrm{d}E}\,\vec{\chi}(E_{\vec{K}})\vec{K}, \qquad (7.42)$$

unde $\vec{\chi}(E)$ este o funcție vectorială, care poate fi determinată plecîndu-se de la ecuația cinetică.

Se folosește relația

$$f_0(E_{\vec{K}})[1 - f_0(E_{\vec{K}})] = -K_B T \frac{\mathrm{d}f_0(E_{\vec{K}})}{\mathrm{d}E} \qquad (7.43)$$

și din (7.41) se obține

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = -\frac{1}{K_B T}\sum_{\vec{K}'} P(\vec{K}, \vec{K}')\, f_0(E_{\vec{K}})\,[1 - f_0(E_{\vec{K}'})]\cdot$$

$$\cdot\,[\vec{\chi}(E_{\vec{K}})\cdot\vec{K} - \vec{\chi}\,(E_{\vec{K}'})\cdot\vec{K}']. \qquad (7.44)$$

Din relațiile (7.44) și (7.37), cu notația $f(\vec{K}, \vec{r}) = f(\vec{K})$, rezultă

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = \sum_{\vec{K}'} P(\vec{K}, \vec{K}')\left[\frac{1 - f_0(E_{\vec{K}'})}{1 - f_0(E_{\vec{K}})}\right]\cdot\left\{1 - \frac{\vec{\chi}(E_{\vec{K}'})\vec{K}'}{\vec{\chi}(E_{\vec{K}})\cdot\vec{K}}\right\}. \qquad (7.45)$$

Această expresie generală a timpului de relaxare $\tau(\vec{K})$ cuprinde, pe lîngă funcția vectorială $\vec{\chi}$ pentru stările $\vec{K}$ și $\vec{K}'$, probabilitatea de tranziție din cele două stări energetice $P(\vec{K}, \vec{K}')$ precum și funcțiile de echilibru $f_0(E_{\vec{K}})$ și $f_0(E_{\vec{K}'})$ pentru aceleași stări.

În cazul împrăștierilor elastice ale acestor purtători de sarcină pe fononi sau pe impurități, $E_{\vec{K}} = E_{\vec{K}'} = E_{\vec{(K\pm q)}}$ și expresia (7.45) devine

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = \sum_{\vec{K}'} P(\vec{K}, \vec{K}')\left(1 - \frac{K'_\chi}{K_\chi}\right), \qquad (7.46)$$

în care K_χ și K'_χ sînt proiecțiile vectorilor $\vec{K}$ și $\vec{K}'$ pe vectorul $\vec{\chi}$. Tot în cazul perturbațiilor mici, deci în cazul ciocnirilor neelastice, dar cu variații de energii relativ mici, se pot neglija abaterile de la funcția de distribuție de echilibru, fără să neglijăm funcția de distribuție de neechilibru ca atare și se obține o expresie folosită des pentru calculul timpului de relaxare

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = \sum_{\vec{K}'} P(\vec{K}, \vec{K}')\left[\frac{1 - f_0(E_{\vec{K}'})}{1 - f_0(E_{\vec{K}})}\right]\cdot\left(1 - \frac{K'_\chi}{K_\chi}\right). \qquad (7.47)$$

Fenomenele de transport sînt caracterizate prin apariţia de fluxuri de sarcină electrică sau de energie sub acţiunea cîmpului electric sau magnetic sau sub acţiunea unui gradient de temperatură. Pentru calculul acestor fluxuri, deci pentru calculul conductivităţii electrice sau a conductivităţii termice trebuie cunoscut timpul de relaxare $\tau(\vec{K})$. Mărimea timpului de relaxare depinde de mecanismul de împrăştiere.

a) *Împrăştierea pe fononii acustici.* În interacţiunea electron-fonon acustic, electronul trece dintr-o stare cu vectorul de undă $\vec{K}$, într-o altă stare cu vectorul de undă $\vec{K}' = \vec{K} \pm \vec{q}$. Semnul plus şi minus indică absorbţia, respectiv emisia unui fonon, iar $\vec{q}$ reprezintă vectorul de undă al fononului.

Legea de conservare a energiei se poate scrie sub forma

$$E_{\vec{K}'} = E_{\vec{K}} \pm E_{\vec{q}}$$

sau

$$E_{\vec{K}'} \pm E_{\vec{q}} = E_{\vec{K}} \pm \hbar\, \vec{v}_s \cdot \vec{q} \tag{7.48}$$

Pentru $v_s = 10^3\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ şi $q_{\max} \simeq 10^6 \cdot \mathrm{m^{-1}}$, în cazul metalelor, termenul al doilea din membrul al doilea al relaţiei (7.48) are o valoare mult mai mică decît primul termen şi poate fi neglijat. De asemenea, la semiconductori şi izolatori în cazul fononilor acustici cu lungimi de undă mari, deci cu vectorul de undă ($\vec{q}$) mic, în acelaşi condiţii, acelaşi termen se poate neglija ($E_{\vec{K}} \simeq K_B T$).

În cadrul acestor condiţii interacţiunea electron-fonon acustic poate fi considerată ca un proces elastic şi pentru timpul de relaxare se foloseşte expresia (7.46)

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = \sum_{\vec{K}'} P(\vec{K},\ \vec{K}') \left(1 - \frac{K'_x}{K_x}\right).$$

Probabilităţile de tranziţie ale electronilor de pe nivelele K_x pe nivelele K'_x sînt proporţionale cu numărul de fononi $n_{\vec{q}}$ şi, respectiv $n_{\vec{q}} + 1$, conform condiţiei de conservare $K'_x - K_x = \pm q_x$, şi cu energia fononului $\hbar\omega_q$,

$$P_{\vec{K},\vec{K}+\vec{q}} = C\hbar\omega_{\vec{q}} \cdot (n_{\vec{q}} - 1) \cdot \delta(E_{\vec{K}+\vec{q}} - E_{\vec{q}}\ \hbar\omega_{\vec{q}}),$$

$$P_{\vec{K},\vec{K}-\vec{q}} = C\hbar\omega_{\vec{q}}\,(n_{\vec{q}} + 1)\delta(E_{\vec{K}-\vec{q}} - E_{\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}). \tag{7.49}$$

Din relațiile (7.49), pentru timpul de relaxare electron-fonon acustic se obține

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = C \sum_{\vec{q}} \left\{ \hbar\omega_{\vec{q}} n_{\vec{q}} \left(- \frac{q_\chi}{K_\chi} \right) \delta[E_{\vec{K}+\vec{q}} - E_{\vec{K}}] + \hbar\omega_{\vec{q}} (n_{\vec{q}} + 1) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{q_\chi}{K_\chi} \cdot \delta[E_{\vec{K}-\vec{q}} - E_{\vec{K}}] \right\} \tag{7.50}$$

sau

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = -C \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} \frac{q_\chi}{K_\chi} (2n_{\vec{q}} + 1) \cdot \delta(E_{\vec{K}+\vec{q}} - E_{\vec{K}}). \tag{7.51}$$

Se consideră o sferă în care $\vec{K}$ acționează după axa OZ și se notează cu α și β unghiurile vectorului $\vec{q}$ în acest sistem de referință, iar cu α_χ și β_χ unghiurile vectorului $\vec{\chi}$ în același sistem. Pentru raportul $\frac{q_\chi}{K_\chi}$ se obține din trigonometria sferică

$$\frac{q_\chi}{K_\chi} = \frac{q}{K} \frac{\cos\alpha_\chi \cos\alpha + \sin\alpha_\chi \cos\beta_\chi \sin\alpha \cos\beta_\chi}{\cos\beta_\chi}. \tag{7.52}$$

Trecîndu-se de la sumarea după $\vec{q}$, la integrarea după β din (7.51) rezultă

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = -C_1 \frac{\hbar v_s}{K} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q^4 (2n_{\vec{q}} + 1) dq \int_0^\pi \cos\theta \cdot$$

$$\cdot \delta \left[\frac{\hbar^2 K_q}{m^*} \left(\cos\theta + \frac{q}{2K} \right) \right] \sin\theta \cdot d\theta. \tag{7.53}$$

Pentru valorile limită ale lui q avem $q_{\min} = 0$ și $q_{\max} = 2K$. În cazul metalelor $q_{\max} = 2q_D$ (q_D este vectorul de undă Debye). Folosindu-se de proprietatea de filtrare a funcției δ pentru intervalul de valori ale lui q între $q_{\min}$ și $q_{\max}$, din expresia (7.53) se obține

$$\frac{1}{\tau(\vec{K})} = C_1 \frac{m^* \cdot v_s}{2\hbar K^3} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q^4 (2n_{\vec{q}} + 1) \, dq. \tag{7.54}$$

Se introduce o nouă notație $x = \frac{\hbar v_s q}{K_B T}$, iar în cazul metalelor avem $\frac{\hbar v_s q_D}{K_B} = \theta_D$ (temperatura Debye). Din (7.54) rezultă

$$\frac{1}{\tau(K)} = \frac{C_2}{K^3} T^5 \int_0^{\frac{2\theta_D}{T}} \frac{x^4 \, dx}{e^x - 1}. \tag{7.55}$$

La temperaturi înalte, $\frac{\theta_D}{T} \ll 1$, $x \ll 1$, iar $(e^x - 1) \approx -x$ și se obține

$$\tau(E_{\vec{K}}) = C_3 \frac{\theta_D}{T} E_{\vec{K}}^{3/2}. \tag{7.56}$$

La temperaturi foarte joase, $\frac{\theta_D}{T} \to \infty$ și avem

$$\tau(E_{\vec{K}}) = C_3 \frac{\theta_D^6}{T^5} E_{\vec{K}}^{3/2}. \tag{7.57}$$

b) *Împrăștierea pe fononii optici.* Acest tip de interacțiune este preponderent în cristalele ionice, care prezintă dipoli electrici, corespunzători modurilor optice de vibrație.

Interacțiunile electron-fonon au loc prin absorbții sau emisii de fononi, iar probabilitățile de tranziție sînt proporționale cu pătratul energiei electronului în cîmpul dipolului și cu numărul de fononi $n_{\vec{q}}$ și $n_{\vec{q}} + 1$. La temperaturi ridicate, interacțiunile electron-fonon optic pot fi considerate elastice, și urmînd același procedeu de calcul ca în cazul fononilor acustici, se obține [7]

$$\tau(\vec{K}) = B \frac{1}{T} E_{\vec{K}}^{1/2}, \tag{7.58}$$

unde B este constantă de proporționalitate. În cazul temperaturilor joase, deoarece energia electronului este mult mai mică decît cea a fononului optic, emisia de fononi de către electroni are loc în urma absorbției de fononi. Datorită faptului că procesul de absorbție-emisie are loc într-un timp relativ foarte scurt, aceste procese care în realitate sînt inelastice, pot fi considerate elastice, în acest mod calculele simplificîndu-se, ca și în cazurile anterioare, duc la rezultatul

$$\tau(E_{\vec{K}}) = B_1 \cdot \exp\left[\frac{\hbar\omega_0}{K_B T}\right], \tag{7.59}$$

din care se observă că timpul de relaxare τ nu depinde de energia electronului incident; B_1 — constantă de proporționalitate.

c) *Împrăștierea pe impurități ionizate.* Acest tip de interacțiuni sînt considerate elastice, folosindu-se pentru τ relația (7.46). Probabilitatea de tranziție a electronilor din starea $\vec{K}'$ în starea $\vec{K}$ depinde în principal de potențialul de tranziție electron-impuritate ionizată. Raportul $\frac{K'_\chi}{K_\chi}$ se calculează ca și în cazurile precedente și pentru timpul de relaxare la interacțiunea electron-impuritate

ionizată rezultă

$$\tau(E_K) = B_2 E_K^{3/2}. \tag{7.60}$$

d) *Împrăștierea pe impurități neutre.* Deoarece existența impurităților neutre este condiționată de temperaturile coborîte, acest tip de interacțiune (electron-impuritate neutră) nu poate fi considerată elastică și calculele devin mai complicate, plecîndu-se de la relația (7.47). Pentru τ se obține o relație de forma

$$\tau \approx \frac{1}{N_*}, \tag{7.61}$$

din care rezultă că τ nu depinde de energia electronului incident, fiind invers proporțională cu concentrația impurităților neutre.

BIBLIOGRAFIE

1. Hellwege, K.H., *Einführung in die Festkörper physik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1976.
2. Sacus, M., *Solid State Theory*, McGraw-Hill Book Co., New York, London, 1963, 1973.
3. Protopopescu, M., *Teoria electronică a metalelor*, Editura Academiei R.S.R., București, 1973.
4. Constantinescu, C., Glodeanu, A., *Stări locale în semiconductori*, Editura Academiei R.S.R., București, 1967.
5. Nicula, Al., *Fizica semiconductorilor și aplicații*, Ed. Didactică și Pedagogică, București-1970.
6. Kittel, Ch., *Quantum Theory of Solids*, John Wiley et Sons Inc., New York, 1963.
7. Bursuc, I.D., *Suprafața Fermi*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1979.
8. Rusu, Gh. I., *Semiconductori și aplicații*, Univ. Iași, 1976.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR

Capitolul 8

SPECTRUL ENERGETIC AL ELECTRONILOR ÎN SOLIDE

8.1. Introducere

Cu modelul electronilor liberi se pot explica unele proprietăți macroscopice ale metalelor sau semiconductorilor, deși în acest caz se neglijează total interacțiunea dintre electroni și rețea și interacțiunea dintre electronii înșiși.

Existența acelei energii Fermi, adică a nivelului de energie maximă a electronilor la zero absolut, duce la ideea unei discontinuități în spectrul energetic electronic.

O dovadă despre acest spectru energetic discontinuu rezultă direct din fenomenele de absorbție a radiațiilor electromagnetice de către corpul solid. Existența unui prag de absorbție, pus în evidență pe cale experimentală, duce la concluzia că pot fi absorbiți numai fotonii cu energie mai mare decît o anumită valoare de prag E_g. Modul de variație a intensității radiației absorbite, funcție de energia fotonilor incidenți, poate fi explicat, de asemenea, cu ajutorul benzilor de energie permise, pentru că electronii fiind excitați trec dintr-o bandă de energie în alta. Existența benzilor de energie în solide rezultă și din analiza procedeului ipotetic de formare a unui cristal. La formarea unui cristal care cuprinde N atomi identici, prin apropierea lor, nivelele energetice, datorită interacțiunii, se despică în tot atîtea subnivele, fiecare avînd o stare de N ori degenerată (neglijînd degenerarea de spin). Prin urmare, în timpul formării unui cristal, fiecare nivel energetic atomic se divide în subnivele de energie, care formează o bandă de energie permisă, ocupată cu electroni, conform cu principiul lui Pauli.

În cazul metalelor, benzile de energie permisă vor cuprinde o bandă complet ocupată și una parțial ocupată. Caracteristică izolatorilor și semiconductorilor este existența unei benzi complet ocupată și a uneia complet neocupată. Ultima bandă de energie permisă complet ocupată este numită banda de valență, iar următoarea bandă se numește banda de conducție. Totalitatea valorilor energiei cuprinse între banda de valență și banda de conducție formează banda energii-

lor interzise pentru electroni. Lărgimea benzii interzise este mai mare la izolatori și mai mică la semiconductori.

O discontinuitate în spectrul energetic al electronului ce se mișcă în rețeaua cristalină (considerată pentru simplificare unidimensională) rezultă și din analogia dintre banda de frecvențe interzise a radiațiilor X în fenomenul de difracție și banda de energie interzisă a electronului.

Condiția Bragg la împrăștierea unei unde eletronice cu vectorul de undă $\vec{K}$, într-o rețea reciprocă, unidimensională, cu vectorul de undă corespunzător $\vec{G}$, are forma

$$(\vec{K} + \vec{G})^2 = \vec{K}'^2;$$

pentru $K \approx K'$ rezultă

$$K \approx \pm \frac{1}{2} G = \pm \frac{n\pi}{a},$$

unde a este constanta rețelei, iar n un număr întreg.

Primele reflexii apar pentru $n = 1$, deci pentru $K = \pm \frac{\pi}{a}$ și tot pentru această valoare apare prima bandă de frecvențe interzise și respectiv de energii interzise.

Unda electronică împrăștiată de un atom al rețelei, interferă constructiv cu undele împrăștiate de atomii vecini, între ele fiind o diferență de fază de $\pm 2\pi$.

La fiecare împrăștiere de tip Bragg are loc o inversare a direcției de propagare și din undele progresive directe cu fazele $e^{\frac{i\pi x}{a}}$ și $e^{-\frac{i\pi x}{a}}$, vor rezulta undele staționare cu fazele

$$\begin{cases} \psi(+) = e^{\frac{i\pi x}{a}} + e^{-\frac{i\pi x}{a}} = 2 \cos \frac{\pi x}{a}, \\ \psi(-) = e^{\frac{i\pi x}{a}} - e^{-\frac{i\pi x}{a}} = 2i \sin \frac{\pi x}{a}. \end{cases} \tag{8.1}$$

Densitatea de probabilitate $\rho = |\psi|^2$, pentru o undă progresivă plană, este constantă

$$\rho = e^{-iKx} \cdot e^{+iKx} = 1.$$

Pentru combinațiile liniare de unde plane, vom avea

$$\begin{cases} \rho(+) = |\psi(+)|^2 \sim \cos^2 \dfrac{\pi x}{a}, \\ \rho(-) = |\psi(-)|^2 \sim \sin^2 \dfrac{\pi x}{a}. \end{cases} \tag{8.2}$$

În acest caz, funcția de undă $|\psi(+)|$ exprimă probabilitatea de îngrămădire a sarcinii electronice (densitatea ρ) pe ionii rețelei și energia potențială a electronului scade, în timp ce $|\psi(-)|$ exprimă probabilitatea de îngrămădire de sarcină (ρ) în regiunea dintre ionii rețelei și energia potențială a electronului crește.

Valorile medii ale distribuțiilor densităților de probabilitate $\rho(+)$ și $\rho(-)$ sînt date în figura 8.1.

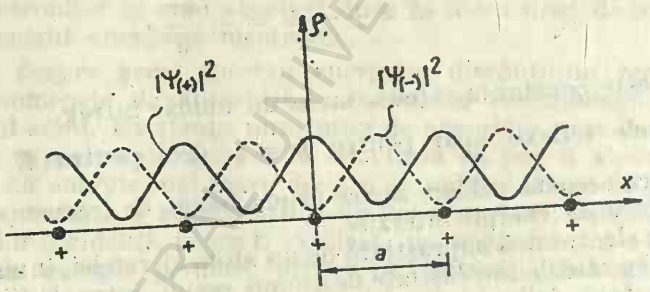


Fig. 8.1

Spectrul energetic discontinuu al electronilor ce se deplasează în cîmpul ionilor din rețeaua unidimensională se datorește formării acelui sistem de unde staționare cu o distribuție a densităților de sarcină neuniformă [1].

Diferența dintre energia potențială medie a electronului cu funcția de undă $\psi(+)$ și a acelui electron cu $\psi(-)$ ne dă banda de energie interzisă de lărgime E_g (gap = gol, lacună). În cadrul acestui model al benzilor de energie permise și interzise, procesul de conducție electrică pleacă de la modul cum sînt ocupate cu electroni cele două benzi principale : cea de valență și cea de conducție. Astfel la metale banda de conducție este parțial ocupată, iar la izolatori și semiconductori banda de conducție este total liberă (fig. 8.2).

În majoritatea cazurilor, lărgimea benzilor permise cuprinde cîțiva electron-volți. Dacă avem N subnivele în bandă, atunci di

tanța dintre subnivele este de ordinul $\left(\frac{1}{N}\right)$eV $\sim 10^{-23}$ eV, deci mișcarea electronului în bandă necesită energii relativ foarte mici.

În izolatori și semiconductori la temperaturi joase, energia căpătată de electroni într-un cîmp electric exterior destul de intens este totuși mică față de lărgimea benzilor interzise; din această cauză aceste substanțe nu sînt bune conducătoare de electricitate.

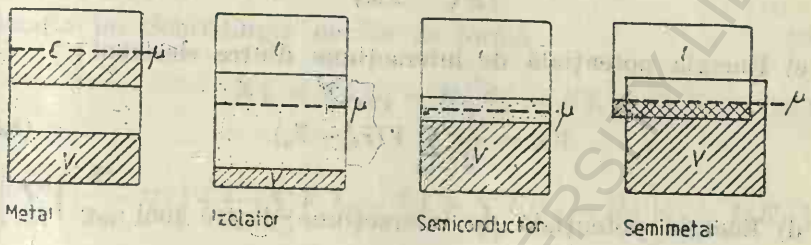


Fig. 8.2

8.2. Ecuația lui Schrödinger pentru electronii ce se deplasează în cîmpul ionilor din rețea

Cristalul cuprinde atomi ce formează un sistem cuantic cu două componente: nucleele și electronii în interacțiune. Deoarece electronii din interiorul atomilor sînt mai strîns legați de nucleu, ei interacționează mai slab cu electronii interiori ai altor atomi și apar niște benzi permise relativ înguste. În calcule vor fi luați în considerație numai electronii păturilor exterioare și restul, care se comportă ca un ion. Stările staționare cu energie corespunzătoare sînt date de ecuația Schrödinger [2]

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \tag{8.3}$$

Dacă $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n$, sînt coordonatele electronilor, iar $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \ldots, \vec{R}_N$, coordonatele ionilor, atunci hamiltonianul acestui sistem va cuprinde energiile:

a) Energia cinetică a electronilor:

$$E_{c_i} = \sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2 p}{2m} \right), \tag{8.4}$$

unde

$$\nabla_i^2 = \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}.$$

b) Energia cinetică a ionilor:

$$E_{c_j} = \sum_{j=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{jp}^2 \right). \tag{8.5}$$

c) Energia potențială de interacțiune dintre electroni:

$$V_{p_i} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} V(\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_\alpha). \tag{8.6}$$

d) Energia potențială de interacțiune dintre ioni:

$$W_{p_j} = \frac{1}{2} \sum_{j,\beta} W(\vec{R}_j - \vec{R}_\beta). \tag{8.7}$$

e) Energia de interacțiune electron-ion:

$$U_{i,j} = \sum_{i,j} U(\vec{r}_i - R_j). \tag{8.8}$$

Funcția de undă a sistemului ψ depinde atît de coordonatele electronice, cît și de cele ionice

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_N) = \psi(\vec{r}, \vec{R}). \tag{8.9}$$

Ecuația lui Schrödinger (8.3) cu valorile energiilor amintite este practic imposibil de rezolvat, deoarece cuprinde un număr extrem de mare de variabile. De exemplu, pentru un număr N de atomi dintr-un cristal, cu numărul atomic Z, ecuația lui Schrödinger va cuprinde $3(Z+1)N$ variabile. Pentru a se obține unele soluții, s-a recurs la o serie de metode aproximative [3, 4].

8.2.1. Aproximația adiabatică

Deoarece masa ionilor este mult mai mare decît cea a electronilor, se poate considera că în timpul unei perioade de mișcare a electronilor, ionii ar rămîne fiși. În cadrul acestei aproximații, propusă

de M. Born și R. Oppenheimer, se separă mișcarea electronilor de cea a ionilor și sînt neglijate energia cinetică a ionilor și energia de interacțiune dintre ei. Funcția de undă a întregului sistem se exprimă printr-un produs dintre funcția de undă a electronilor $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ și funcția de undă a ionilor $\Phi_p(\vec{R})$ [4,5],

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_s \Phi_p(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}, \vec{R}). \tag{8.10}$$

Ecuația lui Schrödinger devine de forma

$$\mathcal{H}\psi = \mathcal{H}\psi_e\psi_p = E\psi_e\Phi_p = E\psi_e \tag{8.11}$$

sau

$$\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) + \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} V(\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha) + \sum_{i,j} U(\vec{r}_i - \vec{R}_j)\right]\psi_e = E(\vec{R})\cdot\psi_e \tag{8.12}$$

și descrie acum mișcarea electronilor în cîmpul ionilor ficși, energia depinzînd astfel de poziția ionilor. Se înmulțește cu cantitatea complex-conjugată ψ_e^* și se integrează după toate coordonatele electronice.

În final se obține o expresie în care mișcarea ionilor este separată complet de cea a electronilor. Pentru electroni se obține un termen ce exprimă energia cinetică medie și un alt termen ce cuprinde impulsul electronic și cel ionic. La echilibru termodinamic se poate considera că valorile medii ale celor două impulsuri sînt egale, depinzînd de raportul maselor. Această aproximație adiabatică este cu atît mai corectă, cu cît este mai strînsă legătura dintre electroni și ioni. Calculele dau rezultate satisfăcătoare la izolatori și semiconductori.

8.2.2. Aproximația unielectronică

În aproximația adiabatică evaluarea energiei potențiale dintre electroni și a energiei potențiale dintre electroni și ioni constituie de fapt o problemă multielectronică, cu complicații matematice destul de mari. Această problemă se poate reduce la una unielectronică, considerînd că fiecare electron se mișcă într-un potențial efectiv creat de restul electronilor și de ionii cristalului. Deoarece acest potențial efectiv depinde de însăși starea electronului considerat, a fost denumit potențial selfconsistent. Aproximația unielectronică

descrie de fapt mișcarea unielectronică a electronilor independenți. Dacă $\psi_{ei}(\vec{r}_i)$ este funcția de undă a unui electron (i), iar E_{ei} energia lui, ecuația lui Schrödinger pentru aceste mărimi devine

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i)\right]\psi_{ei} = E_{ei}\psi_{ei}, \tag{8.13}$$

în care $V_i(\vec{r}_i)$ reprezintă potențialul efectiv și este egal cu suma energiilor potențiale de interacțiune dintre electroni și dintre electroni și ioni.

Deoarece ecuația (8.13) este aceeași pentru orice electron din cristal, se poate scrie sub forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\cdot\psi(\vec{r}). \tag{8.13.a}$$

Potențialul selfconsistent este o funcție periodică, cu perioada rețelei ca și distribuția de sarcină ionică și ne dă unele informații asupra comportării electronilor în cristal. Pentru a stabili dependența acestui potențial selfconsistent de natura atomilor și de structura cristalină, se folosește aproximația Hartree-Fock, în care funcția de undă multielectronică se exprimă prin produsul funcțiilor de undă unielectronice și fiind pentru întreg ansamblul de N electroni antisimetrică, respectă principiul Pauli și se scrie sub forma determinantului Slater [6],

$$\varphi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \ldots & \psi_{n_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{n_N}(\vec{r}_1) & \ldots & \psi_{n_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \tag{8.14}$$

Factorul $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ exprimă normarea funcției de undă electronice.

Dacă H_e este hamiltonianul multielectronic, atunci energia pentru valorile medii ale acestui hamiltonian va fi dată de

$$E_n = \int \varphi_n^*(\vec{r}_1\ldots\vec{r}_N)\cdot H_e\varphi_n(\vec{r}_1\ldots\vec{r}_N)\mathrm{d}\vec{r}_1\ldots\mathrm{d}\vec{r}_N. \tag{8.15}$$

Prin metoda variațională, în care parametrii variaționali sînt funcțiile multielectronice $\psi_{ni}(\vec{r}_i)$, se caută minimul acestei expresii și folosindu-ne de (8.13), se ajunge la o expresie a potențialului selfconsistent

care reprezintă un sistem de ecuații integro-diferențiale neliniare. Practic se procedează astfel : se alege un set de funcții de undă $\varphi_{n0}(\vec{r}_i)$, plecîndu-se de la condițiile la limită ale cazului considerat și cu ajutorul lor se calculează potențialul selfconsistent. Să considerăm că am obținut o valoare $V^{(0)}(\vec{r}_i)$, pe care o introducem în ecuația lui Schrödinger, obținîndu-se un nou set de funcții de undă $\psi_{ni}(\vec{r}_i)$, cu care se ajunge la o nouă valoare $V^{(1)}(\vec{r}_i)$ a potențialului. Operația se continuă pînă cînd atît funcțiile de undă $\psi_{ni}(\vec{r}_i)$, cît și potențialele obținute $V^{(i)}(\vec{r}_i)$ nu se mai modifică. Se zice că am obținut o selfconsistență cu potențialul selfconsistent respectiv. În acest procedeu este necesară alegerea unei funcții de undă cea mai apropiată de realitate. Procedeele de alegere diferă de la caz la caz. Astfel sînt cunoscute procedeele : Heitler-London, Heitler-London-Heisenberg Vonsovski-Șubin, Hund-Millikan și Bloch [6, 7]. Cea mai des folosită este funcția de undă unielectronică Bloch, de forma

$$\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = U_{\vec{K}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K}\vec{r}}, \tag{8.16}$$

în care amplitudinea $U_{\vec{K}}(\vec{r})$ prezintă o periodicitate de rețea

$$U_{\vec{K}}(\vec{r}) = U_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}). \tag{8.17}$$

Condiția de normare pentru funcția Bloch se exprimă prin

$$\int_V \psi^*_{\vec{K}}(\vec{r}) \cdot \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) d\vec{r} = N \int_{\Omega_0} |U^2_{\vec{K}}| d\vec{r} = 1, \tag{8.18}$$

N fiind numărul de celule elementare, iar Ω_0 este volumul unei celule elementare. Cu condiția de normare, funcția Bloch devine de forma

$$\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} U_{\vec{K}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K}\vec{r}}. \tag{8.19}$$

Funcția $U_{\vec{K}}(\vec{r})$ este invariantă față de translația cu orice vector a rețelei și posedă deci aceeași periodicitate ca și potențialul rețelei cristaline.

Funcția de undă Bloch (8.19) este o undă plană ca și cea a electronului liber, cu o amplitudine variabilă $U_{\vec{K}}(\vec{r})$ modulată de cîmpul (potențialul) periodic al rețelei cristaline. Această funcție reprezintă o bună aproximație pentru electronii de conducție din metale.

Prin înlocuirea vectorului de undă $\vec{K}$ cu $\vec{K} + \vec{K}_g$, unde $\vec{K}_g$ este vectorul de undă în rețeaua reciprocă, forma funcției Bloch nu se

modifică. Se ajunge la concluzia că valorile distincte ale vectorului de undă sînt cuprinse într-un anumit interval și în rest se pot obține prin repetarea vectorului rețelei reciproce datorită proprietăților de periodicitate. Obișnuit acest prim interval de valori constituie prima zonă Brillouin: $-\pi \leq \vec{K}\vec{a}_i < \pi$, $\vec{a}_i$ fiind vectorii rețelei cristaline directe. Numărul valorilor permise ale lui $\vec{K}$ se determină cu ajutorul condiției de ciclicitate a lui Born-Karmann,

$$\begin{cases} \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r} + N\vec{a}), \\ e^{i\vec{K}\vec{r}} = e^{i\vec{K}(\vec{r}+N\vec{a})}, \end{cases} \tag{8.20}$$

adică funcția Bloch se reproduce pe un șir reticular cu un număr foarte mare de atomi. Deoarece

$$e^{i\vec{K}N\vec{a}} = 1, \tag{8.21}$$

rezultă $\vec{K}N\vec{a} = 2\pi l$ și

$$K = \frac{2\pi}{Na} l \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \ldots) \tag{8.22}$$

Astfel spectrul valorilor lui $\vec{K}$ este discret și pentru $N \to \infty$ spectrul devine continuu. Pentru calculul energiei corespunzătoare valorilor lui K este necesară cunoașterea formei potențialului cristalin (energiei potențiale)

8.3. Metode de determinare a energiei electronilor în cristal

8.3.1. Metoda Kronig-Penney

Ecuația lui Schrödinger pentru un electron ce se deplasează într-o rețea unidimensională cu potențialul $V(x)$ este de forma [5, 8]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi = 0, \tag{8.23}$$

unde E reprezintă energia totală a electronului. Soluția acestei ecuații este funcția Bloch

$$\psi_K = U_K(x)e^{iKx} \tag{8.24}$$

şi vom avea

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{dU}{dx} e^{iKx} + U \cdot ik \cdot e^{iKx},$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2U}{dx^2} \cdot e^{iKx} + 2ik \frac{dU}{dx} e^{iKx} - Uk^2 \cdot e^{iKx},$$

de unde, cu (8.23) rezultă

$$\frac{d^2U}{dx^2} + 2iK \cdot \frac{dU}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x) - E_K)U = 0, \quad (8.25)$$

cu

$$E_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \quad (8.26)$$

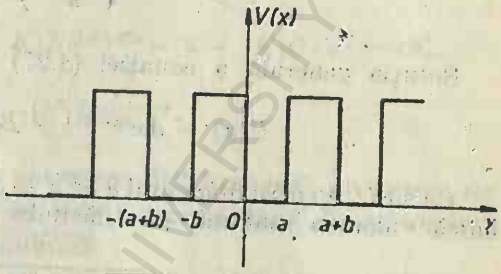


Fig. 8.3

Se propune pentru potenţialul $V(x)$ o distribuţie de forma celei din figura 8.3.

Cazul I. Pentru domeniul $0 < x < a$, ecuaţia Schrödinger devine

$$\frac{d^2U}{dx^2} + 2iK \frac{dU}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_K)U = 0; \quad (8.27)$$

deoarece

$$V(x) = 0.$$

Ecuaţia caracteristică

$$\lambda^2 + 2iK\lambda + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_K)U = 0,$$

are soluţia

$$\lambda_{1,2} = -iK \pm \sqrt{-K^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_K)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$\lambda_{1,2} = -iK \pm \sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}E},$$

sau

$$\lambda_{1,2} = -iK \pm i\alpha,$$

cu

$$\alpha = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}. \tag{8.28}$$

Soluția generală a ecuației (8.27) este de forma

$$U(x) = Ae^{i(\alpha-K)x} + Be^{-i(\alpha+K)x}. \tag{8.29}$$

Cazul II. Pentru domeniul $a < x < a + b$, potențialul $V(x) = V_0$, adică valoarea maximă și rădăcinile ecuației caracteristice sînt

$$\lambda_{1,2} = iK \pm \sqrt{-K^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_K - V_0)}$$

sau

$$\lambda_{1,2} = -iK \pm \beta,$$

unde

$$\beta = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\right]^{1/2}. \tag{8.30}$$

Soluția generală a ecuației Schrödinger pentru acest caz devine

$$U(x) = Ce^{+(\beta-iK)x} + De^{-(\beta+iK)x}. \tag{8.31}$$

Constantele A, B, C, D se pot determina din condițiile la limită care exprimă de fapt continuitatea și periodicitatea funcției $U_K(x)$. Se pun patru condiții:

1) pentru $x = 0$ și $x = a$, atît $U_K(x)$ cît și $\frac{dU}{dx}$ trebuie să fie continue, iar pentru $x = a$ și $x = -b$, valorile acestor mărimi trebuie să fie egale; de aici rezultă

$$A + B = C + D;$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2) pentru $x = 0$, derivatele celor două soluții trebuie să fie egale, deci

$$i(\alpha - K)A - i(\alpha + K)B = (\beta - iK)C - (\beta + iK)D;$$

3) pentru $x = a$ și $x = -b$, cele două soluții trebuie să fie egale,

$$Ae^{i(\alpha-K)a} + Be^{-i(\alpha+K)a} = Ce^{-(\beta-iK)b} + De^{+(\beta+iK)b};$$

4) pentru $x = a$ și $x = -b$, derivatele celor două soluții trebuie să fie egale,

$$i(\alpha - K)Ae^{i(\alpha-K)a} - i(\alpha + K)Be^{i(\alpha+K)a} = (\beta - iK)C \cdot e^{-(\beta-iK)b} -$$

$$-(\beta + iK)De^{(\beta+iK)b}.$$

Relațiile care exprimă aceste patru condiții formează un sistem de patru ecuații omogene, care au soluții numai dacă determinantul coeficienților respectivi se anulează

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i(-K+\alpha) & i(-K-\alpha) & (iK-\beta) & (iK+\beta) \\ e^{-i(K-\alpha)a} & e^{-i(K+\alpha)a} & -e^{(iK-\beta)b} & -e^{(iK+\beta)b} \\ i(-K+\alpha)e^{-i(K-\alpha)a} & i(-K-\alpha)e^{i(K+\alpha)a} & (iK-\beta)e^{(iK-\beta)b} & (iK+\beta)e^{(iK+\beta)b} \end{vmatrix} = 0. \tag{8.32}$$

Acest determinant se poate calcula mai ușor, obținîndu-se expresii mai simple, dacă se fac operațiile

— coloana a doua se înlocuiește cu diferența dintre această coloană și prima;

— a treia coloană se înlocuiește cu diferența dintre coloana a treia și a patra;

— coloana a patra se înlocuiește prin suma celor patru coloane.

Prin calcule obișnuite se obține

$$\cos K(a + b) = \cos \alpha a \operatorname{ch} \beta b + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha a \operatorname{sh} \beta b, \tag{8.33}$$

unde reamintim, α și β sînt date de relațiile (8.28) și (8.30).

Se face substituția

$$P = \lim_{\substack{\beta \to \infty \\ b \to 0}} \frac{\beta^2 ab}{2} \tag{8.34}$$

și, din (8.33), se obține

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos Ka \tag{8.35}$$

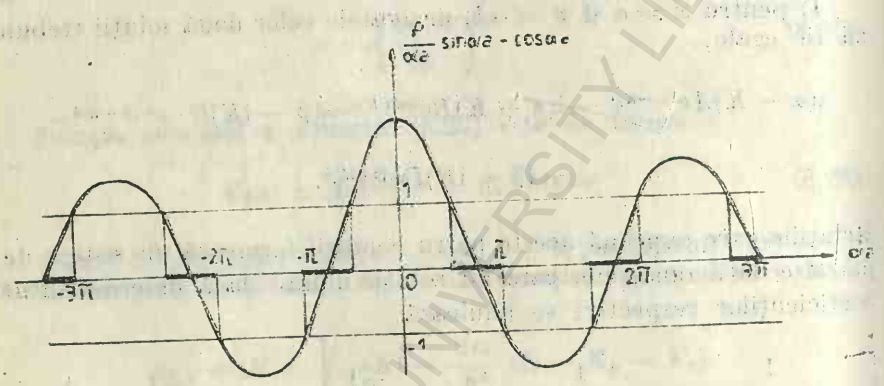


Fig. 8.4

Această relație exprimă soluția ecuației Schrödinger pentru cazurile considerate și reprezintă aproximația Kronig-Penney. Valorile energiei corespunzătoare funcțiilor de undă electronice prezintă o periodicitate față de vectorul de undă $\vec{K}$ și față de constanta rețelei a.

Se consideră $P = \frac{2\pi}{3}$ și se reprezintă grafic valorile primului membru al ecuației (8.35) în funcție de αa. Produsul αa poate avea numai acele valori care corespund intervalului de valori între $+1$ și -1 ale membrului întîi. Pe figura 8.4 valorile permise ale lui αa sînt reprezentate cu linie mai groasă și ele corespund benzilor permise ale energiei electronului E.

8.3.2. Metoda celulară Wigner-Seitz

Cristalul poate fi divizat ipotetic în poliedre, ducîndu-se plan mediane pe segmentele ce unesc cei mai apropiați atomi. Fiecar poliedru cuprinde un atom și poliedrele sînt aproximate cu niș sfere ale căror volume sînt considerate egale cu cele ale atomilo

BCU ALEXANDRU IOAN CUZA UNIVERSITY LIBRARY

cuprinse în ele. Un astfel de poliedru sau sferă este denumită celula elementară Wigner-Seitz.

Se consideră pentru electron funcția de undă

$$\psi K = U_0(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K}\vec{r}}. \tag{8.36}$$

Funcția $U_0(\vec{r})$ poate da o distribuție corectă a sarcinii electronice în celula elementară și ea a fost calculată pentru metalele alcaline de către E. Wigner și F. Seitz [9]. Această metodă este aplicabilă la metalele alcaline, deoarece:

1) dimensiunile ionilor sînt relativ mici față de sfera Wigner-Seitz și astfel suprapunerea funcțiilor de undă electronice a ionilor vecini poate fi neglijată;

2) se consideră că în afara celulei, cîmpul este zero, iar asupra electronilor de valență acționează cîmpul creat de restul ionilor și cîmpul selfconsistent creat de alți electroni din celulă;

3) se poate considera că pe fiecare celulă ar exista un singur electron. De fapt metalele alcaline sînt denumite „metale deschise" deoarece funcțiile de undă nu se suprapun.

Datorită simetriei și condițiilor de periodicitate, funcția de undă pentru toate fețele celulei elementare, adică pentru $K = 0$, are forma

$$\psi_0(\vec{r}) = U_0(\vec{r}) \tag{8.37}$$

și trebuie să satisfacă relația

$$\frac{\partial U_0}{\partial n} = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0, \tag{8.37}$$

unde $\vec{n}$ este vectorul unitar al normalei la suprafața celulei. Această relație constituie condiția la limită Wigner-Seitz. În cazul atomului de Na, cu structura electronică $1s^2 2s^2 1p^6 3s^1$, pentru stările $3s$, $K = 0$ și ecuația lui Schrödinger cuprinde numai părțile radiale,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(\vec{r}) \right] U_0(\vec{r}) = E_0 U_0(\vec{r}) \tag{8.38}$$

Aici $V(\vec{r})$ reprezintă potențialul selfconsistent. Variația funcției de undă $\psi_0(K = 0)$ cu raportul $\frac{r}{r_B}$, unde r_B reprezintă raza primei orbite Bohr, este dată în figura 8.5.

Wigner-Seitz arată că pentru $V(\vec{r})$ egal cu cel al unui ion, funcția de undă $\psi_0(\vec{r})$ $[U_0(\vec{r})]$ a electronilor din banda de conducție cu cea mai mică energie, variază în lungul razei sferei de acțiune, prezentînd un minim și apoi rămîne constantă pentru aproximativ 90% din volumul sferei. Pentru celelalte stări cu $K \neq 0$, ecuația Schrödinger devine de forma

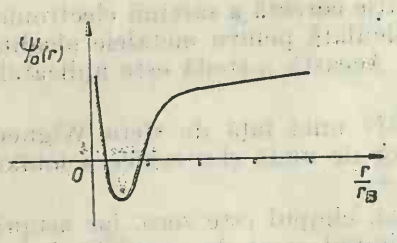


Fig. 8.5

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{K}} - i\frac{\hbar^2}{m}\nabla_{\vec{K}} + V(\vec{r})\right] U_{\vec{K}}(\vec{r}) = \left(E - \frac{\hbar^2K^2}{2m}\right) U_{\vec{K}}(\vec{r}). \quad (8.39)$$

Termenul $\nabla_{\vec{K}}$ reprezintă o perturbație și acestei ecuații i se pot aplica calculele din teoria clasică a perturbațiilor. Într-o primă aproximație termenul $\nabla_{\vec{K}}$ poate fi neglijat și soluția este de forma

$$E_1(K) = E_0 + \frac{\hbar^2K^2}{2m}; \quad (U_{\vec{K}}(\vec{r}) = U_0(\vec{r})), \quad (8.40)$$

deci energia este cea a electronului liber cu vectorul de undă $\vec{K}$. Pentru $\vec{K} \neq 0$, dar cu valori mici, pentru energie rezultă

$$E_2(K) = E_0 + \left(\frac{m}{m^*}\right)\frac{\hbar^2K^2}{2m}; \quad (8.41)$$

m^* este masa efectivă a electronului. Raportul $\frac{m}{m^*}$ este de 0,69 la Li, de 1,20 la Cs și de 1,07 la Na. În cazul sodiului electronii de valență pot fi considerați liberi.

Pentru $r \to \infty$, funcția de undă $\psi(\vec{r}) \to 0$ și energia proprie a unui electron de valență este de $-5{,}51$ eV. Pentru r egal cu jumătatea distanței dintre atomii vecini, funcția de undă a atomului în metal s-a obținut cu condiția la limită Wigner-Seitz $\left(\frac{d\psi}{dr} = 0\right)$ și energia unui electron (orbital) este de $-8{,}2$ eV. Energia Fermi la sodiu este d

3,1 eV iar energia cinetică medie pe electron în atomul din metal este de 0,6 din energia Fermi, adică 1,9 eV. Energia totală a electronului din atomul de sodiu metalic este

$$E = -8{,}2 + 1{,}9 = -6{,}3 \text{ eV}.$$

Deoarece energia medie a unui electron din sodiul metalic este mai mică decît cea a unui electron din atomul liber de sodiu, rezultă că sodiul metalic este mai stabil cu aproximativ 1,1 eV decît atomul liber.

8.3.3. Metoda electronilor strîns legați

În această metodă se consideră că starea electronului în cristal este determinată de starea electronului în atomul liber sub acțiunea potențialului cristalin. Din suprapunerea funcțiilor de undă atomice se obține o funcție de undă electronică.

Dacă $\Phi(x)$ este funcția de undă a unui electron dintr-un atom izolat, atunci ecuația Schrödinger, pentru cazul unidimensional, este de forma

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E_0 - V(x)]\ \Phi(x) = 0 \qquad (8.42)$$

Forma funcției $\Phi(x)$ și a potențialului $V(x)$ pentru un atom este dată în figura 8.6. Potențialul unui șir de atomi echidistanți este dat de relația

$$U(x) = \sum_n V(x - na), \qquad (8.43)$$

unde $V(x - na)$ reprezintă potențialul (energia potențială) a atomului în poziția na; a este constanta rețelei. Modul cum variază $U(x)$ într-un șir unidimensional este dat în figura 8.7. Combinația liniară a funcțiilor atomice ne dă

$$\psi = \sum_n C_n \Phi(x - na) \qquad (8.44)$$

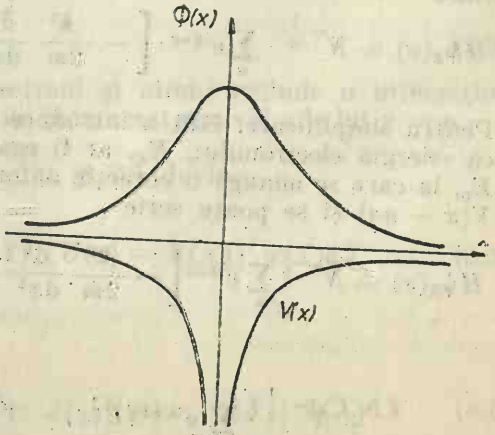


Fig. 8.9

Dacă se consideră că ψ este o funcţie tip Bloch, C_n trebuie să reprezinte un factor de fază şi rezultă

$$\psi_K(x) = \sum_n e^{iKna}\Phi(x - na). \tag{8.45}$$

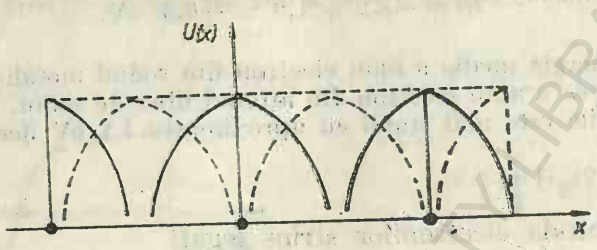


Fig. 8.7

Se aplică condiţia de normare

$$\int \psi_K^*(x)\,\psi_K(x)\mathrm{d}x = \sum_n \sum_m e^{iK(n-m)a} \int \Phi^*(x - ma)\cdot\Phi(x - na)\mathrm{d}x =$$

$$= \sum_n \sum_m e^{iK(n-m)a}\delta_{mn} = N. \tag{8.46}$$

Energia electronilor, cu funcţiile de undă considerate, este dată de expresia

$$E_K = \int \psi_K^*(x) H \psi_K(x)\mathrm{d}x, \tag{8.47}$$

unde

$$H\psi_K(x) = N^{-\frac{1}{2}}\cdot\sum_n e^{iKna}\cdot\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + U(x)\right]\Phi(x - na). \tag{8.48}$$

Pentru simplificare, fără a introduce erori prea mari, se consideră că energia electronului, E_K, ar fi egală cu energia stării atomului E_0, la care se adaugă o corecţie datorită interacţiunii potenţialului $V(x - na)$ şi se poate scrie

$$H\psi_K(x) = N^{-\frac{1}{2}}\sum_n e^{iKna}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x - na)\right]\Phi(x - na) + \tag{8.49}$$

$$+ N^{-\frac{1}{2}}\cdot\sum_n e^{iKna}\left[U(x) - V(x - na)\right]\Phi(x - na)$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$H\psi_K(x) = E_0\psi_K(x) + N^{-\frac{1}{2}}\sum_n e^{iKna}[U(x) - V(x - na)]\Phi(x - na).$$

Relaţia (8.47) devine

$$E_K = \int \psi_K^*(x)E_0\psi_K(x)\,dx + N^{-\frac{1}{2}}\sum_n\sum_m e^{iK(n-m)a}\int \Phi^*(x - ma)\,[U(x) -$$

$$- V(x - na)]\,\Phi(x - na)dx. \qquad (8.50)$$

Folosind notaţia $X = x - na$ şi $p = (n - m)$ şi ţinînd seama de simetria cristalină, integrala din (8.50) se poate scrie sub forma

$$\int \Phi^*[X + (n - m)a]\cdot[U(X + na) - V(X)]\;\Phi(X)dX =$$

$$= \int \Phi^*(X + pa)\;[U(X + na) - V(X)]\,\Phi(X)dX. \qquad (8.51)$$

Pentru şirul de atomi cu un număr relativ mare, limitele pot fi păstrate şi pentru E_K rezultă

$$E_K = E_0 + N^{-\frac{1}{2}}\sum_n\sum_m e^{iKpa}\int \Phi^*(X + pa)\;[U(x) - V(X)]\;\Phi(X)dX \qquad (8.52)$$

Legătura strînsă dintre electroni şi atomi include o interacţiune dintre cei mai apropiaţi vecini şi în acest caz valorile lui $p = n - m$ pot fi 0 şi ± 1.

Pentru $p = 0$ integrala din (8.52) devine

$$E(0) = -\int \Phi^*(X)\;[U(x) - V(X)]\;\Phi(X)dX, \qquad (8.53)$$

pentru $p = +1$

$$E(+) = -\int \Phi^*(X + a)\;[U(x) - V(X)]\;\Phi(X)dX \qquad (8.54)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și pentru $p = -1$.

$$E(-) = -\int \Phi^*(X - a)\ [U(x) - V(X)]\ \Phi(X)\mathrm{d}X \qquad (8.55)$$

Energia electronului se poate exprima prin relația

$$E_K = E_0 - E(0) - E(+)\ e^{iKa} - E(-)e^{iKa} \qquad (8.56)$$

Se poate aproxima $E(-) = E(+)$ și rezultă

$$E_K = E_0 - E(0) - 2E(+) \cos Ka \qquad (8.57)$$

Astfel se obține energia electronului în aproximația legăturilor tari, față de energia atomului izolat E_0, la care se adaugă unele corecții datorită interacțiunii potențialului periodic al rețelei. Mărimea termenilor de corecție depinde de gradul de suprapunere a funcțiilor de undă a atomilor apropiați și de diferența dintre mărimea potențialului periodic al rețelei și potențialul din atom. Nivelul energetic E_0 al electronului din atomul izolat este modificat prin energia $E(0)$ și degenerează într-o bandă de energie cu lățimea $4E\ (+)$.

Pentru a stabili expresia energiei E_K în rețeaua tridimensională vom proceda în același mod. Dacă $V(\vec{r})$ este energia potențială în atomul liber, iar E_0 energia stării s din atom cu funcția de undă $\Phi(\vec{r})$ atunci ecuația Schrödinger este de forma

$$\nabla^2\Phi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}\ [E_0 - V(\vec{r})]\ \Phi(\vec{r}) = 0. \qquad (8.58)$$

Pentru potențialul periodic al rețelei se folosește expresia

$$U(\vec{r}) = \sum_j (\vec{r} - \vec{R}_j), \qquad (8.59)$$

iar (8.58) devine sub o formă mai generală

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}\ [E - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0, \qquad (8.60)$$

unde, ψ fiind o combinație liniară a funcțiilor de undă atomică de tip Bloch, vom avea

$$\psi = \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_n e^{i\vec{K}_a\vec{R}_n}\Phi(\vec{r} - \vec{R}_n). \qquad (8.61)$$

Prin analogie cu relația (8.52), rezultă

$$E^{\bullet}_{\vec{K}} = E_0 + \sum_j e^{i\vec{K}\vec{R}_j} \int \Phi^*(\vec{r} + \vec{R}_j)[U(\vec{r}) - V(\vec{r})]\Phi(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \quad (8.62)$$

Cu notațiile

$$E(0) = -\int \Phi^*(\vec{r})[U(\vec{r}) - V(\vec{r})]\Phi(\vec{r})d\vec{r}, \quad (8.63)$$

$$E_1 = -\int \Phi^*(\vec{r} + \vec{R}_j)[U(\vec{r}) - V(\vec{r})]\Phi(\vec{r})d\vec{r}, \quad (8.64)$$

energia electronului în cadrul acestei aproximații devine

$$E_{\vec{K}} = E_0 - E(0) - E_1 \sum_j e^{i\vec{K}\vec{R}_j}. \quad (8.65)$$

În cazul unei rețele cubice simple

$$\vec{R}_j = \pm a\vec{i}_1 \pm a\vec{i}_2 \pm a\vec{i}_3, \quad (8.66)$$

unde $\vec{i}_1$, $\vec{i}_2$, $\vec{i}_3$ sînt vectorii unitate după axele cristalografice, iar

$$\vec{K} = K_1\vec{i}_1 + K_2\vec{i}_2 + K_3\vec{i}_3. \quad (8.67)$$

Din (8.65) rezultă

$$E_K = E_0 - E(0) - E_1(e^{iK_1a} + e^{-iK_1a} + e^{iK_2a} + e^{-iK_2a} + e^{iK_3a} + e^{-iK_3a})$$

sau

$$E_K = E_0 - E(0) - 2E_1(\cos K_1a + \cos K_2a + \cos K_3a). \quad (8.68)$$

Pentru suprafețele cubului avem

$$K_1 = K_2 = K_3 = \pm\frac{\pi}{a}.$$

Dacă pentru valori mici ale lui K_i se consideră

$$\cos K_ia \approx \left(1 - \frac{K_i^2a^2}{2}\right), \text{ din (8.68) rezultă}$$

$$E_K = E_0 - E(0) - 6E_1 + E_1a^2|K|^2. \quad (8.69)$$

Energia electronului strîns legat este diferită de cea a atomului și pentru fiecare nivel energetic atomic E_0, va corespunde o bandă de energie în care $0 < K < K_{max}$. Valorile energiei E_K în funcție de $\vec{K}$ formează în rețeaua tridimensională niște suprafețe de egală energie, adică suprafețele izoenergetice. Aceste suprafețe izoenergetice au formă sferică în vecinătatea punctului $\vec{K} = 0$ din spațiul $\vec{K}$

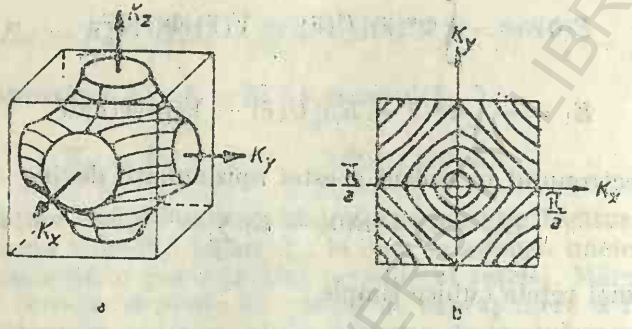


Fig. 8.8

și în vecinătatea punctului $K = \pm \frac{\pi}{a}$, care reprezintă limitele zonei Brillouin. Pe măsură ce K se apropie de valorile lui K_{max}, aceste suprafețe se deformează luînd diferite forme. Astfel pentru o structură cubică simplă sferele din colțurile cubului ajung la o formă limită dînd naștere unei suprafețe izoenergetice ca în figura 8.8,a. În figura 8.8, b se reprezintă curbele izoenergetice în planul $K_z = \text{const}$, pentru suprafața izoenergetică din figura anterioară.

8.3.4. Metoda electronilor slab legați (cvasiliberi)

Ecuația lui Schrödinger pentru electronul liber

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta\psi^0(\vec{r}) = E^0\psi^0(\vec{r}) \tag{8.70}$$

are ca soluție unda plană

$$\psi^0_{\vec{K}}(\vec{r}) = Ae^{i\vec{K}\vec{r}} \tag{8.71}$$

și energia proprie

$$E^0_K = \frac{\hbar^2K^2}{2m}. \tag{8.72}$$

Sub acțiunea potențialului periodic $U(\vec{r})$ al rețelei cristaline, atît energia electronilor cît și funcția de undă corespunzătoare se modifică, potențialul constituind o perturbație. Dezvoltînd potențialul $U(\vec{r})$ în serie Fourier, după vectorii rețelei reciproce

$$U(\vec{r}) = \sum_{K_g} U_g e^{i\vec{K}\vec{r}}, \tag{8.73}$$

vom aplica metoda perturbațiilor de diferite ordine.

Astfel corecția corespunzătoare perturbației de ordinul întîi este dată de elementul matriceal diagonal, a cărui valoare medie U_0 este independentă de vectorul de undă $\vec{K}$. Energia electronului are valoarea

$$E_K = E_K^{(0)} + U_0. \tag{8.74}$$

U_0 fiind negativ, deoarece energia unui electron în cristal este mai mică decît cea a unui electron liber. Corecția de ordinul întîi nu produce decît o deplasare a nivelului energetic al electronilor, care față de nivelul Fermi definește lucrul de extracție Φ_e; $\Phi_e = U_0 - E_F$. Introducînd cel de al doilea termen al perturbației trebuie să construim o nouă funcție de undă $\Phi_K(0)$, ca o combinație liniară a funcțiilor $\psi_K^{(0)}$ și $\psi_{K+K_g}^{(0)}$; toate aceste funcții fiind considerate în parte neperturbate,

$$\Phi_{\vec{K}}^{(0)} = \alpha_1 \psi_{\vec{K}}^{(0)} + \alpha_2 \psi_{\vec{K}+\vec{K}_g}^{(0)}. \tag{8.75}$$

Se introduce această funcție în ecuația Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \Phi_{\vec{K}}^{(0)} = E_K \Phi_{\vec{K}}^{(0)}, \tag{8.76}$$

se înmulțește membrul întîi cu $\psi_{\vec{K}}^{*(0)}$ și apoi cu $\psi_{\vec{K}+\vec{K}_g}^{*(0)}$ și, după integrarea în tot volumul spațiului reciproc din cristal, se obține

$$\begin{cases} \alpha_1 (E_{\vec{K}}^{(0)} - E_K + U_0) + \alpha_2 U_g = 0, \\ \alpha_1 U_g + \alpha_2 (E_{K+K_g}^{(0)} - E_K + U_0) = 0. \end{cases} \tag{8.77}$$

Un astfel de sistem de ecuații omogene posedă soluții nebanale, dacă determinantul format din coeficienții lui α_1 și α_2 este nul,

$$\begin{vmatrix} E_K^{(0)} - E_K + U_0 & U_g \\ U_g & E_{K+K_g}^{(0)} - E_K + U_0 \end{vmatrix} = 0. \tag{8.78}$$

Se consideră $U_0 = 0$ și se obține o ecuație de gradul doi pentru energia E_K, cu soluțiile

$$E_K = \frac{E_K^{(0)} + E_{K+K_g}^{(0)}}{2} \pm \sqrt{(E_K^{(0)} - E_{K+K_g}^{(0)})^2 + 4|U_g|^2}. \tag{8.79}$$

Cele două valori ale energiei electronilor $E_K(+)$ și $E_K(-)$, date de (8.76), sînt despărțite printr-un interval de valori interzise. Lărgimea benzii interzise reprezintă minimul lui E_K din (8.76) pentru $E_K^{(0)} = E_{K+K_g}^{(0)}$ și are valoarea $E_g = 2|U_g|$. Totodată din existența benzii interzise rezultă și ideea discontinuității energiei în punctele cu valoarea

$$E_K = E_K^{(0)} + |U_g|, \tag{8.80}$$

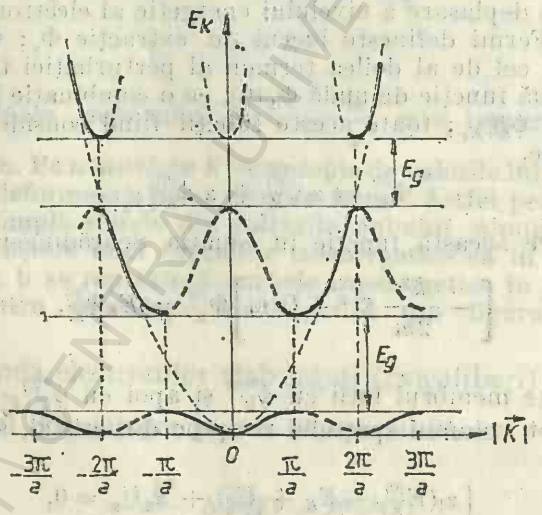


Fig. 8.9

care reprezintă frontiera primei zone Brillouin. Această discontinuitate poate fi exprimată prin

$$E_K^{(0)} - E_{K+K_g}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m}\,[K^2 - (K + K_g)^2] = 0, \tag{8.81}$$

deci

$$2\vec{K}\vec{K}_g + \vec{K}_g^2 = 0,$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

relație care exprimă condiția Bragg și dă posibilitatea determinării zonelor Brillouin în spațiul reciproc al vectorilor de undă. Variația energiei E_K în funcție de $\vec{K}$ este dată în figura 8.9.

8.4. Masa efectivă

Sub acțiunea unui cîmp electric $\vec{\mathcal{E}}$, asupra electronilor acționează o forță

$$\vec{F} = m\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = e\vec{\mathcal{E}}. \tag{8.82}$$

Se consideră un tren de unde electronice a căror vectori de undă $\vec{K}$ au valori puțin diferite. Viteza de grup este definită prin relația

$$\vec{v}_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\vec{K}} \tag{8.83}$$

și deoarece

$$\omega = \frac{E}{\hbar}$$

avem

$$v_g = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial K}. \tag{8.84}$$

Sub acțiunea cîmpului electric, electronul, parcurgînd o distanță $\mathrm{d}x$, capătă energia

$$\mathrm{d}W = e\mathcal{E}\mathrm{d}x = e\mathcal{E}v_g\mathrm{d}t, \tag{8.85}$$

dar

$$\mathrm{d}W = \left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}K}\right)\mathrm{d}K = \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}K}\right)\mathrm{d}K = v_g\hbar. \tag{8.85}$$

Din ultimele două relații rezultă

$$e\vec{\mathcal{E}} = \hbar\frac{\mathrm{d}\vec{K}}{\mathrm{d}t} = \vec{F}, \tag{8.87}$$

expresia forței cu care acționează un cîmp exterior asupra electronului din cristal. Accelerația corespunzătoare vitezei $\vec{v}_g$ este definită prin :

$$\vec{a}_g = \frac{\mathrm{d}\vec{v}_g}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{K}\,\partial t} = \frac{1}{\hbar}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{K}^2}\cdot\frac{\partial \vec{K}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E}{\partial K^2}\frac{e\vec{\mathcal{E}}}{\hbar}$$

sau

$$\vec{a}_g = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial K^2}\vec{F}. \tag{8.88}$$

Componentele accelerației sînt date de relația

$$a_g(i) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{j=1}^{3}\frac{\partial^2 E(K)}{\partial K_i \partial K_j}F_j. \tag{8.89}$$

Prin analogie cu relația lui Newton, rezultă

$$\frac{1}{m^*_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E(K)}{\partial K_i \partial K_j}; \quad i,j = 1,2,3, \tag{8.90}$$

mărime care exprimă inversul tensorului masei efective a electronului în cristal. Cu elementele nediagonale ale matricei acestui tensor diferite de zero, rezultă că accelerația pachetului de undă (a electronilor) nu este obligatoriu paralelă cu forța aplicată. Masa efectivă a electronului nu depinde numai de mărimea impulsului, ci și de direcția acestuia.

BIBLIOGRAFIE

1. Ziman, J.M., *Principles of the Theory of Solids*, (trad. în lb. rusă), Mir, Moskva, 1966.
2. Callaway, J., *Energy Band Theory* (trad. în lb. rusă), Mir Moskva, 1969.
3. Protopopescu, M., *Teoria electronică a metalelor*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1973.
4. Altmann, S.L., *Band Theory of Metals*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1970.
5. Ziman, J.M., *Electrons in Metals*, Taylor, Francis. LTD, London, 1962.
6. Slater, J.C., *Insulator, Semiconductors and Metals*, McGraw-Hill Book Co, New York, 1967.
7. Nicula, Al., *Fizica semiconductorilor și aplicații*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975.
8. Constantinescu, C., Glodeanu, A., *Stări locale în semiconductori*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1967.
9. Wigner, E., Seitz, F., „Phys. Rev", 43, 804, 1933; 46, 509, 1934.

Capitolul 9

DIELECTRICII

9.1. Moment dipolar. Polarizarea

Dielectricii sînt corpuri solide, lichide sau gazoase, a căror proprietate electrică fundamentală o constituie apariția efectului de polarizare sub acțiunea unui cîmp electrostatic. Rezistivitatea electrică a materialelor dielectrice este cuprinsă între 10^{14} și 10^{22} $\Omega \cdot$ cm.

În cele ce urmează ne vom ocupa de comportarea dielectricilor solizi în stare masivă. Deoarece în dielectrici pot exista dipoli permanenți — centrul sarcinilor pozitive nu coincide cu cel al sarcinilor negative sau dipoli induși — sub acțiunea cîmpului electric exterior are loc o deplasare a sarcinilor electrice, în aceste substanțe au loc fenomene electrice specifice, care prezintă importanță teoretică și practică. Dipolul electric este caracterizat prin momentul său, momentul dipolar sau momentul de dipol, egal cu

$$\vec{p} = q\vec{r}, \tag{9.1}$$

q fiind sarcina electrică, $\vec{r}$ — distanța dintre sarcinile electrice $+q$ și $-q$. Unitatea de măsură pentru momentul dipolar este C · m (coulomb-metru). La apă momentul dipolar are valoarea $0{,}56 \cdot 10^{-7}$ C·m. În ipoteza că sarcinile electrice $\pm$q sînt punctiforme, iar distanța dintre ele este relativ mică, se poate considera că momentul dipolar acționează într-un punct și în acest mod se pot simplifica unele calcule.

Pentru un număr i de perechi de sarcini, la distanța $\vec{r}_i$ vom avea

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i. \tag{9.2}$$

În dielectricii cu dipoli permanenți, sub acțiunea unui cîmp exterior, vor apărea și dipoli induși, iar momentul dipolar total va fi

$$\vec{p} = \sum_i (q_i \vec{r}_i)_p + \sum_i (q_i \vec{r}_i)_i = \vec{p}_p + \vec{p}_i. \tag{9.3}$$

Dielectricii în care $\vec{p} \neq 0$ se numesc dielectrici dipolari, iar cei cu $\vec{p} = 0$ sînt dielectrici nepolari.

Potențialul creat de un dipol punctiform, într-un punct la distanța $\vec{r}$, este dat de relația

$$V = \vec{p}\ \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{r^3} \tag{9.4}$$

sau

$$V = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{\cos\theta}{r^2}.$$

Cîmpul electric corespunzător va fi

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, V,$$

de unde rezultă

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^5}. \tag{9.5}$$

Pentru componentele E_x și E_z vom avea

$$E_x = \frac{3p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\sin\theta\cdot\cos\theta}{r^3},$$

$$E_z = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}.$$

Pentru $\theta = 0$, $E_x = 0$, iar $E_z = \frac{2p}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r^3}$.

Dacă $\theta = \frac{\pi}{2}$, $E_x = 0$, iar $E_z = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r^3}$.

Momentul dipolar al unității de volum, mediat pe volumu celulei cristaline elementare, se numește intensitate de polarizar sau simplu polarizare și se notează cu $\vec{P}$,

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{p}_i}{V}. \tag{9.6}$$

P se exprimă în $C\cdot m^{-2}$.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuațiile lui Maxwell definesc niște relații între polarizarea dielectrică $\vec{P}$, cîmpul electric extern $\vec{\mathcal{E}}$ și cîmpul magnetic sau inducția cîmpurilor magnetice corespunzătoare

$$\begin{cases} \operatorname{div}\,(\varepsilon_0\vec{\mathcal{E}} + \vec{P}) = \rho, \\ \operatorname{rot}\,\vec{\mathcal{E}} = -\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot}\,\vec{H} = \vec{j} + \dfrac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0\vec{\mathcal{E}} + \vec{P}), \\ \operatorname{div}\,\vec{B} = 0. \end{cases} \tag{9.7}$$

9.2. Dielectricii în cîmp electric static

9.2.1. Cîmpul local

Cîmpul electric total într-un punct al dielectricului solid cristalin, asupra căruia acționează un cîmp electric exterior static, se numește cîmp local $\vec{\mathcal{E}}_{loc}$ și este o sumă de cîmpuri,

$$\vec{\mathcal{E}}_{loc} = \vec{\mathcal{E}}_0 + \vec{\mathcal{E}}_1 + \vec{\mathcal{E}}_2 + \vec{\mathcal{E}}_3, \tag{9.8}$$

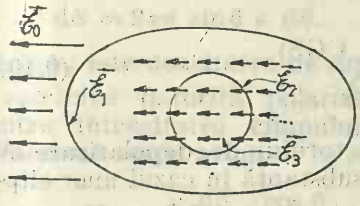


Fig. 9.1

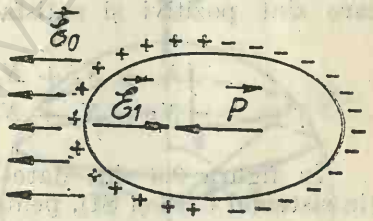


Fig. 9.2

unde $\vec{\mathcal{E}}_0$ este cîmpul creat de sarcinile electrice fixe asupra probei; $\vec{\mathcal{E}}_1$ — cîmpul de depolarizare creat de densitatea de sarcină de suprafață, de pe suprafața exterioară a probei; $\vec{\mathcal{E}}_2$ — cîmpul Lorentz, cîmpul creat de sarcinile electrice de pe suprafața interioară

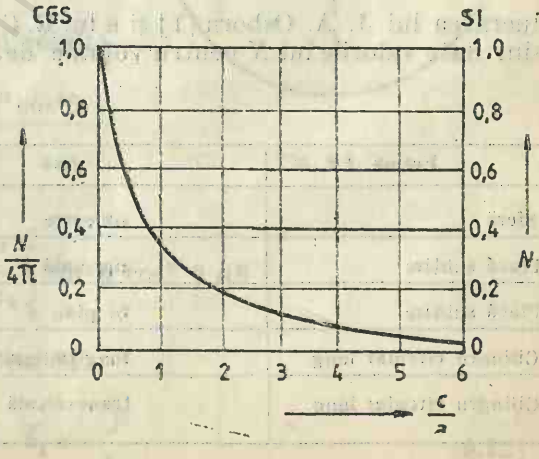


Fig. 9.3→

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sferei; $\vec{\mathcal{E}}_3$ — cîmpul creat de toți atomii, distribuiți omogen, în interiorul cavității sferice considerate. Toate aceste cîmpuri sînt indicate pe figura 9.1.

Cîmpul de depolarizare $\vec{\mathcal{E}}_1$ tinde să micșoreze, în interiorul corpului, acțiunea cîmpului electric $\vec{\mathcal{E}}_0$ aplicat din exterior. Această acțiune este reprezentată în figura 9.2.

Ca o formă limită a sferelor, cilindrilor sau discurilor se consideră elipsoidul, în care se poate considera că are loc o polarizare uniformă, ce provoacă un cîmp depolarizant uniform. Componentele cîmpului depolarizant $\vec{\mathcal{E}}_1$ sînt date de relațiile:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_{1x} = -N_x P_x;\ \mathcal{E}_{1y} = -N_y P_y;\ \mathcal{E}_{1z} = -N_z P_z \text{ (în sistemul CGS)}, \\ \mathcal{E}_{1x} = -\dfrac{N_x P_x}{\varepsilon_0};\ \mathcal{E}_{1y} = -\dfrac{N_y P_y}{\varepsilon_0};\ \mathcal{E}_{1z} = -\dfrac{N_z P_z}{\varepsilon_0} \text{ (în sistemul SI)}; \end{cases} \quad (9.9)$$

N_x, N_y și N_z sînt factorii de depolarizare, a căror valoare depinde de raportul axelor principale ale elipsoidului. Factorii de depolarizare sînt pozitivi și satisfac relațiile:

$$\begin{cases} N_x + N_y + N_z = 4\pi, \text{ (în CGS)} \\ N_x + N_y + N_z = 1 \text{ (în SI)}. \end{cases} \quad (9.10)$$

În figura 9.3 sînt date valorile factorului de depolarizare N (în sistemul CGS și SI), pentru aceeași substanță în cazul unor elipsoizi de revoluție cu valori ale raportului dintre axe $\frac{c}{a}$, luate din lucrarea lui J. A. Osborn [1] și a lui E. C. Stoner [2]. În tabelul 9.1 sînt date valorile lui N pentru volume de diferite forme.

Tabelul 9.1

Forma	Axa	N(SI)
Sferă	oarecare	1/3
Placă subțire	normală	1
Placă subțire	în plan	0
Cilindru circular lung	longitudinală	0
Cilindru circular lung	transversală	1/2

Cîmpul de depolarizare $\vec{\mathcal{E}}_1$ poate fi redus la zero dacă se lucrează cu probe lungi și subțiri sau scurcircuitînd suprafețele opuse ale plăcilor. Dacă $\vec{\mathcal{E}}_0$ — cîmpul creat de sarcinile exterioare — este uniform și paralel cu axa principală a elipsoidului, se poate scrie

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 + \vec{\mathcal{E}}_1 = \vec{\mathcal{E}}_0 - \frac{N\vec{P}}{\varepsilon_0}$$

și pentru $\vec{\mathcal{E}} \to 0$, rezultă

$$\vec{P} \approx \frac{\varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}}_0}{N}. \qquad (9.11)$$

Cîmpul $\vec{\mathcal{E}}_2$, cunoscut sub numele de cîmpul Lorentz, reprezintă cîmpul creat de sarcinile electrice de pe suprafața interioară a unei cavități sferice fictiv goală. Se consideră, ca în figura 9.4, axa z direcția după care acționează polarizarea $\vec{P}$. Cu notațiile de pe figura 9.4 suprafața zonei sferice dS este dată de relația

$$dS = 2\pi a \sin\theta \; a \, d\theta.$$

Dacă σ_p este densitatea de suprafață a sarcinilor datorită polarizării $\vec{P}$, pentru intensitatea cîmpului creat de această zonă, avem

$$d\mathcal{E}_2 = \frac{\sigma_p dS \cdot \cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 a^2}.$$

Considerăm $\sigma_p = P\cos\theta$ și rezultă

$$\mathcal{E}_2 = \int_0^{\pi} \frac{2\pi a \sin\theta \cdot a \, d\theta \, P\cos^2\theta}{4\pi\varepsilon_0 a^2}$$

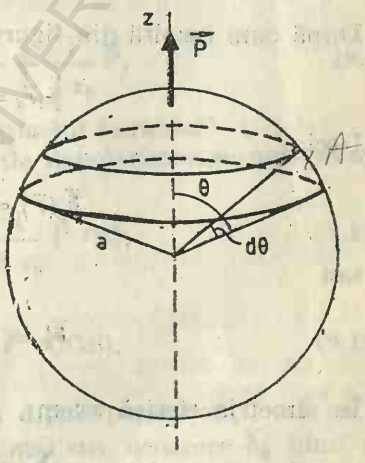


Fig. 9.4

sau

$$\mathcal{E}_2 = \frac{P}{2\varepsilon_0} \int_0^{\pi} \sin\theta \cos^2\theta \, d\theta$$

și, prin integrare, se obține (în SI)

$$\vec{\mathcal{E}}_2 = \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \qquad (9.12)$$

sau în CGS:

$$\vec{\mathcal{E}}_2 = \frac{4\pi}{3}\vec{P}; \tag{9.12a}$$

$\frac{1}{3\varepsilon_0}$ sau $\frac{4\pi}{3}$ se numesc coeficienții cîmpului Lorentz sau factori Lorentz.

Cîmpul $\vec{\mathcal{E}}_3$, produs de dipolii repartizați uniform, în interiorul cavității sferice considerate, este singurul care depinde de structura cristalină. Considerăm că în interiorul sferei se găsesc i dipoli care creează în interiorul sferei cîmpul

$$\vec{\mathcal{E}}_3(\vec{r}) = \sum_i \frac{3(\vec{p}_i\vec{r}_i)\vec{r}_i - r_i^2\vec{p}_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i^5}.$$

După cum rezultă din figura 9.5, se poate scrie

$$\vec{p}_i\vec{r}_i = p_i r_i \cos\theta_i = p_i z_i$$

Deci

$$\vec{\mathcal{E}}_3(\vec{r}) = \sum_i \frac{3\ \vec{p}_i z_i^2 - r_i^2\vec{p}_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i^5}$$

sau

$$\vec{\mathcal{E}}_3^z = \sum_i \vec{p}_i \frac{3\ z_i^2 - r_i^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i^5}.$$

În simetria sferică avem

$$\sum_i x_i^2 = \sum_i y_i^2 = \sum_i z_i^2.$$

Deoarece

$$r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2,$$

rezultă

$$\sum_i r_i^2 = 3\sum_i z_i^2,$$

iar

$$\mathcal{E}_3^z = 0. \tag{9.13}$$

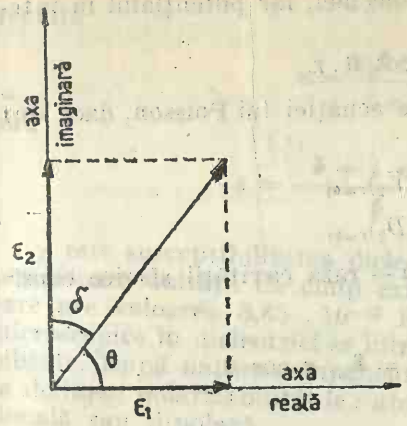


Fig. 9.5

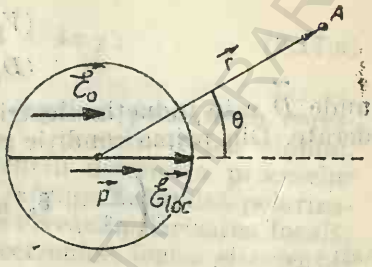


Fig. 9.6

În concluzie, cîmpul local în dielectricii solizi cristalini, nepolari este dat de relația

$$\vec{\mathcal{E}}_{loc} = \vec{\mathcal{E}}_0 - \frac{N\vec{P}}{\varepsilon_0} + \frac{1}{3\,\varepsilon_0}\vec{P}, \tag{9.14}$$

cunoscută uneori sub numele de relația lui Lorentz.

În cazul probelor lungi, cîmpul de depolarizare se neglijează și relația (9.14) devine

$$\vec{\mathcal{E}}_{loc} = \vec{\mathcal{E}}_0 + \frac{1}{3\,\varepsilon_0}\vec{P} \text{ (SI)} \tag{9.14,a}$$

sau

$$\vec{\mathcal{E}}_{loc} = \vec{\mathcal{E}}_0 + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \text{ (CGS)}. \tag{9.14,b}$$

În cazul substanțelor polare (cu dipoli permanenți) nu se pot folosi relațiile cîmpului local deduse mai sus, deoarece $\vec{\mathcal{E}}_3$ fiind nul, ar însemna ca toți dipolii să fie orientați paralel cu cîmpul, ceea ce nu corespunde realității.

O relație pentru cîmpul local în dielectricii polari a fost dedusă de Onsager. Se consideră o cavitate sferică, în interiorul dielectricului, de mărimea unei molecule, în interiorul căreia cîmpul electric, în condiții la limită, ar fi egal cu cîmpul exterior, $\vec{\mathcal{E}}_0$. După cum rezultă din figura 9.6, potențialul electric într-un punct exterior A, este dat de relația

$$V_1 = -\left(\frac{p}{r^2} + \mathcal{E}_0 r\right)\cos\theta,$$

unde p este momentul dipolar al moleculei, iar potențialul în interiorul sferei este,

$$V_2 = - \mathcal{E}_{loc} \cos \theta \, . \, r.$$

Potențialele V_1 și V_2 sînt soluții ale ecuației lui Poisson, dacă sînt îndeplinite condițiile

$$(V_1)_{r=a} = (V_2)_{r=0},$$

$$(D_1)_{r=a} = (D_2)_{r=0},$$

unde $\vec{D}$ este inducția electrică, iar a — raza cavității sferice considerate. Din prima condiție rezultă

$$\left(\frac{p}{a^2} + \mathcal{E}_0 a \right) \cos \theta = \mathcal{E}_{loc} \, a \cos \theta$$

sau

$$p + \mathcal{E}_0 a^3 = \mathcal{E}_{loc} \, a^3$$

Din a doua condiție se obține

$$\left[\varepsilon \left(\frac{2p}{r^3} + \mathcal{E}_0 \right) \cos \theta \right]_{r=a} = \varepsilon_0 \mathcal{E}_{loc} \cos \theta.$$

Se elimină p din ultimele două relații și obținem

$$\vec{\mathcal{E}}_{loc} = \frac{2 \varepsilon}{2 \varepsilon + \varepsilon_0} \vec{\mathcal{E}}_0, \tag{9.15}$$

expresia cîmpului local a lui Onsager.

9.2.2. Permitivitatea. Polarizabilitatea

Pentru un mediu izotrop în vid, permitivitatea — ε — se definește prin relația

$$\varepsilon = \frac{D}{\mathcal{E}}, \tag{9.16}$$

ε fiind este o mărime scalară. Vectorul inducției electrice, $\vec{D}$, este paralel cu cîmpul exterior. În mediile anizotrope, permitivitatea dielectrică depinde de direcția cîmpului exterior și este un tensor de ordinul doi.

Deoarece în SI

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{P}$$

sau în CGS

$$\vec{D} = \vec{\mathcal{E}} + 4 \pi \vec{P},$$

rezultă

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 \mathcal{E} + P}{\varepsilon_0 \mathcal{E}} = 1 + \chi \tag{9.17}$$

sau

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E} + 4\pi P}{\mathcal{E}} = 1 + 4\pi\chi; \tag{9.17,a}$$

χ este susceptibilitatea dielectrică și exprimă polarizarea corespunzătoare unității de cîmp exterior; ε_0 — permitivitatea vidului, care are valoarea $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ F·m^{-1}. Pentru descrierea proceselor microscopice în dielectrici se introduce o mărime denumită polarizabilitate. După natura componentelor care creează polarizarea locală, se definesc polarizabilitățile: atomice, electronice, ionice și orientațională sau dipolară.

1. **Polarizabilitatea atomică sau moleculară** reprezintă momentul dipolar pe unitatea de cîmp local, care acționează asupra atomului sau moleculei respective

$$\alpha_a = \frac{p}{\mathcal{E}_{loc}}.$$

Pentru un grup de i atomi sau molecule vom avea

$$\alpha_{ai} = \frac{p_i}{\mathcal{E}_{iloc}}, \tag{9.18}$$

Deoarece

$$\vec{p}_i = \alpha_{ai}\vec{\mathcal{E}}_{iloc},$$

pentru N_i atomi pe unitatea de volum, momentul dipolar total sau polarizarea $\vec{P}$ va fi

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i = \sum_i N_i \alpha_{ai} \vec{\mathcal{E}}_{iloc} \tag{9.19}$$

sau, dacă folosim relațiile din sistemul CGS

$$\vec{P} = \sum_i N_i \alpha_{ai} \left(\vec{\mathcal{E}} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \right),$$

de unde rezultă

$$\sum_i N_i \alpha_{ai} = \frac{P}{\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3}P}, \tag{9.20}$$

căci suma $\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} P$ este aceeași pentru toți atomii sau moleculele considerate. Deoarece în sistemul CGS $\vec{D} = \vec{\mathcal{E}} + 4\pi \vec{P}$, rezultă

$$\vec{P} = \frac{\vec{D} - \vec{\mathcal{E}}}{4\pi} = \frac{(\varepsilon - 1)\vec{\mathcal{E}}}{4\pi}$$

și, din (9.20), se obține

$$\sum_i N_i \alpha_{ai} = \frac{\frac{(\varepsilon - 1)\mathcal{E}}{4\pi}}{\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3}\left[\frac{(\varepsilon - 1)\mathcal{E}}{4\pi}\right]} = \frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi(\varepsilon + 2)}$$

sau

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_{ai}. \tag{9.21}$$

Această expresie este cunoscută sub numele de relația Clausius-Mossotti. Suma dim membrul drept reprezintă polarizabilitatea macroscopică a substanței dielectrice. În sistemul internațional de unități avem

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_{ai}. \tag{9.21,a}$$

Deoarece $\varepsilon = n^2$ (n — indicele de refracție al substanței respective) din relația Clausius-Mossotti, rezultă

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_{ai} \text{ (în CGS)} \tag{9.22}$$

sau

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_{ai} \text{ (în SI)}.$$

Aceasta este relația Lorenz-Lorentz, scrisă în cele două sisteme de unități.

Calculul polarizabilității atomice se face prin diferite metode aproximative. Vom menționa metoda lui Sternheimer [3] și metoda lui Kirkwood [4].

Fie $\mathcal{H}_0$, u_0 și E_0, hamiltonianul, funcția de undă și energia stării atomice neperturbate. Modificarea funcției de undă și a energiei se datorește perturbației

$$\mathcal{H}_1 = -e\,\mathcal{E}\,r\cos\theta,$$

unde $\vec{\mathcal{E}}$ este cîmpul care acționează asupra atomului și care este de fapt cîmpul local, iar θ unghiul dintre $\vec{\mathcal{E}}$ și $\vec{r}$. Datorită acestei perturbații vom avea o funcție de undă u_1 și o energie E_1.
În starea neperturbată ecuația lui Schrödinger este

$$\mathcal{H}_0 u_0 = E_0 u_0$$

și în starea perturbată

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1)\ (u_0 + u_1) = (E_0 + E_1)\ (u_0 + u_1). \qquad (9.23)$$

Perturbația este caracterizată de pătratul funcției de undă (modulul)

$$(u_0 + u_1)^2 \approx u_0^2 + 2\ u_0 u_1,$$

unde s-a neglijat termenul în u_1^2.

Dacă electronii din atom se găsesc în stările energetice definite prin numerele cuantice n, l, m, atunci momentul dipolar total indus de către cîmpul $\vec{\mathcal{E}}$ va fi

$$\vec{p} = -2e \sum_{n,l,m} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (u_0 u_1)_{n\,l\,m} \vec{r}\, dr \cos\theta \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \qquad (9.24)$$

Acest moment dipolar raportat la cîmpul $\vec{\mathcal{E}}$ ne dă valoarea căutată a lui α_a.

În metoda propusă de Kirkwood se folosește calculul variațional. În principiu se pleacă de la o funcție de forma

$$\varphi = \varphi_0 (1 + \lambda r \cos\theta), \qquad (9.25)$$

unde λ este parametrul variațional, φ_0 este funcția de undă a stării atomice neperturbate, iar θ unghiul dintre $\vec{\mathcal{E}}$ și $\vec{r}$. Din expresia (9.25) rezultă că atomul sau mai bine zis norul electronic suferă o deformare în cîmpul $\vec{\mathcal{E}}$ egală cu $\lambda r \cos\theta$, în direcția cîmpului. În această direcție energia potențială scade, dar pentru a se respecta principiul de conservare a energiei, ea trebuie să crească în altă direcție.

Energia totală a atomului se calculează după relația

$$E = \int \varphi H_p dV. \qquad (9.26)$$

Se consideră că în expresia energiei totale singura variabilă ar fi λ. Valoarea lui λ se deduce din minimul energiei totale,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0.$$

Se aproximează că α_a este proporțională cu λ și depinde de suma

$$\alpha_a \approx \sum_{nlm} N_{nlm} (\overline{r^2})^{3/2}_{nlm} ; \qquad (9.27)$$

N_{nlm} reprezintă numărul de electroni care ocupă stările energetice (n, l, m), iar $(\overline{r^2})_{nlm}$ reprezintă valoarea medie a lui r^2, în stările energetice (n, l, m).

2. **Polarizabilitatea electronică** se datorește numai deformării norului electronic din atom sau deplasării electronilor legați sau liberi, sub acțiunea cîmpului exterior.

În cîmp electric exterior nul ($\vec{\mathcal{E}} = 0$) sarcina atomului, $-Ze$, este uniform repartizată într-o sferă de rază r. Pentru $\vec{\mathcal{E}} \neq 0$, atomul devine polarizat și se consideră, datorită deformării norului electronic, că sarcina negativă se află acum într-o sferă de rază d $(d < r)$. Forța dintre sarcina electrică totală a electronilor deplasați și nucleu este de forma

$$F = \frac{(Ze)\left(\frac{Zed^3}{r^3}\right)}{4\pi\varepsilon_0 d^2} = \frac{Z^2 e^2 d}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = Ze\mathcal{E}. \qquad (9.28)$$

Folosind notația

$$\beta = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3},$$

rezultă

$$F = \beta d, \qquad (9.29)$$

care este expresia unei forțe cvasielastice. În acest caz sistemul electronic deformat constituie un oscilator armonic cu pulsația

$$\omega_0^2 = \frac{\beta}{m_0} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3 m_0}. \qquad (9.30)$$

Deplasarea x a unui electron, datorită cîmpului, se deduce din relația

$$e\mathcal{E} = m\omega_0^2 x.$$

Polarizabilitatea electronică statică α_{es} este definită prin relația

$$\alpha_{es} = \frac{p}{\varepsilon_0 \mathcal{E}} = \frac{ex}{\varepsilon_0 \mathcal{E}} = \frac{e}{\varepsilon_0 \mathcal{E}} \cdot \frac{e\mathcal{E}}{m\omega_0^2}, \qquad (9.31)$$

adică

$$\alpha_{es} = \frac{e^2}{m\omega_0^2 \varepsilon_0}. \qquad (9.32)$$

Într-un cîmp electric variabil $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i\omega t}$, ecuația de mișcare a electronilor este de forma

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = e\mathcal{E}_0 e^{i\omega t}, \tag{9.33}$$

a cărei soluție este

$$x = x_0 e^{i\omega t}. \tag{9.34}$$

Prin introducerea acestei soluții în ecuația de mai sus rezultă

$$m(\omega_0^2 - \omega^2)x_0 = e\mathcal{E}$$

și

$$x_0 = \frac{e\mathcal{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)},$$

în care $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_{loc}$.

Pentru polarizabilitatea electronică dinamică α_{ed}, se obține

$$\alpha_{ed} = \frac{ex_0}{\varepsilon_0 \mathcal{E}} = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{9.35}$$

În teoria cuantică se ajunge pentru α_{ed} la o expresie de forma

$$\alpha_{ed} = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega_0^2}, \tag{9.36}$$

unde f_{ij} reprezintă intensitatea oscilatorului pentru tranziția dipolară electrică între stările atomice i și j și este dată de relația [3, 4, 10]

$$f_{ij} = \frac{4\pi m}{e^2 h}\omega_{ij}[< i|e\sum_{ij} x_{ij}|j >]^2 \tag{9.37}$$

Paranteza reprezintă elementul de matrice al momentului dipolar între stările i și j.

3. **Polarizabilitatea ionică** apare datorită deplasării ionilor din rețeaua cristalină sub acțiunea cîmpului electric $\vec{\mathcal{E}}$. Prin deplasarea ionilor din pozițiile de echilibru sînt induse momente dipolare. Deplasarea unui ion din poziția de echilibru este echivalentă cu plasarea unui dipol fictiv peste starea cu ionul în poziția de echilibru. Deși ionii pozitivi și cei negativi se deplasează în sensuri opuse într-un cîmp electric, momentele induse au același sens. Dacă x_p este deplasarea ionilor pozitivi și x_n deplasarea ionilor negativi, atunci deplasarea totală va fi $x_{total} = x_p - x_n$. Deoarece

$$x = \frac{e\mathcal{E}_{loc}}{m\omega_0^2},$$

pentru cele două tipuri de ioni, vom avea

$$x_p = \frac{e\,\mathcal{E}_{loc}}{m_p\omega_0^2} \text{ și } x_n = -\frac{e\,\mathcal{E}_{loc}}{m_n\omega_0^2},$$

de unde rezultă

$$x_{total} = \frac{e\,\mathcal{E}_{loc}}{\omega_0^2}\left(\frac{1}{m_p}+\frac{1}{m_n}\right). \tag{9.38}$$

Deoarece

$$p = e\,x_{total} = \alpha_i\,\varepsilon_0\,\mathcal{E}_{loc} = \frac{e^2\,\mathcal{E}_{loc}}{\omega_0^2}\left(\frac{1}{m_p}+\frac{1}{m_n}\right),$$

rezultă pentru polarizabilitatea ionică, α_i, expresia

$$\alpha_i = \frac{e^2}{\varepsilon_0\omega_0^2}\left(\frac{1}{m_p}+\frac{1}{m_n}\right); \tag{9.39}$$

α_i are un timp de viață (durată) scurt : $10^{-13} - 10^{-14}$ s.

4. **Polarizabilitatea orientațională** sau **dipolară** apare în dielectrici cu dipoli permanenți. Energia unui dipol, $\vec{p}_i$, în cîmpul electric constant $\vec{\mathcal{E}}$, este

$$W = -\vec{p}_i\,\vec{\mathcal{E}} = -p_i\,\mathcal{E}\cos\theta. \tag{9.40}$$

Polarizarea dielectricului dipolar, în direcția cîmpului $\vec{\mathcal{E}}$, este dată de relația :

$$P = Np_i\,\overline{\cos\theta}, \tag{9.41}$$

unde N este numărul total al dipolilor, consideraţi identici, din unitatea de volum. Tendința de orientare a dipolilor în direcția cîmpului $\vec{\mathcal{E}}$ fiind contracarată de agitația termică, în aproximația unei distribuții Boltzmann, probabilitatea relativă de a găsi un dipol într-un element de unghi solid, $d\Omega$, este proporțională cu $\exp\left[-\frac{W}{K_BT}\right]$ și deci

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\int \cos\theta\,\exp\left[\frac{p\,\mathcal{E}\cos\theta}{K_BT}\right]d\Omega}{\int \exp\left[\frac{p\,\mathcal{E}\cos\theta}{K_BT}\right]d\Omega} \tag{9.42}$$

Unghiul solid $d\Omega = \sin\theta d\theta d\Phi$, deci

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \cos\theta \exp\left[\frac{p\mathcal{E}\cos\theta}{K_B T}\right] \sin\theta d\theta d\Phi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \exp\left[\frac{p\mathcal{E}\cos\theta}{K_B T}\right] \sin\theta d\theta d\Phi}.$$

Se fac notațiile $\cos\theta = x$ și $\frac{p\mathcal{E}}{K_B T} = a$.

Pentru $\theta = 0$, $x = 1$ și pentru $\theta = \pi$, $x = -1$. De asemenea, $dx = -\sin\theta d\theta$. Cu aceste valori rezultă

$$\overline{\cos\theta} = \frac{-\int_{+1}^{-1} x e^{ax} dx}{-\int_{+1}^{-1} e^{ax} dx}.$$

Se observă că numărătorul constituie derivata numitorului și cu substituțiile

$$u = \int_{+1}^{-1} e^{ax} \quad \text{și} \quad z = a,$$

se poate scrie

$$\overline{\cos\theta} = \frac{d}{dz} \ln u$$

sau

$$\overline{\cos\theta} = \frac{d}{da} \ln \int_{+1}^{-1} e^{ax} dx$$

și

$$\overline{\cos\theta} = \frac{d}{da} \ln\left[-\frac{1}{a}(e^a - e^{-a})\right],$$

$$\overline{\cos\theta} = \frac{a\left[\frac{1}{a}(e^a + e^{-a}) + (e^a - e^{-a})\left(-\frac{1}{a^2}\right)\right]}{e^a - e^{-a}},$$

BCU IAȘI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adică

$$\overline{\cos\theta} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a},$$

și prin urmare

$$\overline{\cos\theta} = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = L(a). \tag{9.43}$$

L(a) este funcția lui Langevin și este tabelată în [5].

Pentru polarizarea $\vec{P}$, rezultă

$$\vec{P} = N \vec{p}_i L(a). \tag{9.44}$$

Se calculează funcția $L(a)$ dezvoltînd exponențialele pînă la termeni de ordinul trei și vom avea

$$L(a) = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} =$$

$$= \frac{\left(1 + a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6}\right) + \left(1 - a + \frac{a^2}{2} - \frac{a^3}{6}\right)}{\left(1 + a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6}\right) + \left(-1 + a - \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6}\right)} - \frac{1}{a} =$$

$$= \frac{2a}{3\left(2 + \frac{a^2}{3}\right)}.$$

În cazul temperaturilor ridicate, adică chiar temperatura mediului ambiant față de cea de zero absolut, $\vec{p}_i \vec{\mathcal{E}} \ll K_B T$, iar $a \to 0$.

În acest caz termenul în a^2 tinde repede către zero și avem

$$L(a) \approx \frac{a}{3},$$

iar pentru $\vec{P}$ se obține $\vec{P} = N \vec{p}_i \frac{a}{3}$.

Deoarece polarizabilitatea orientațională sau dipolară α_{dip} este dată de relația

$$\alpha_{dip} = \frac{p}{\mathcal{E}_{loc}} \approx \frac{P}{\mathcal{E}},$$

rezultă

$$\alpha_{dip} = \frac{N p_i^2}{3 K_B} \cdot \frac{1}{T}. \tag{9.45}$$

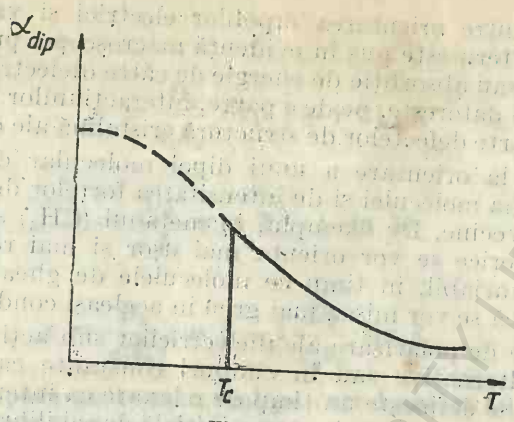


Fig. 9.7

Această polarizabilitate depinde de temperatură. Deoarece $\frac{Np_i^2}{3K_B} = C$, o constantă, se poate scrie

$$\alpha_{dip} = \frac{C}{T}. \tag{9.46}$$

Dependența de temperatură a polarizabilității dipolare are loc după o lege de tip Curie—Weiss. Curba care reprezintă dependența lui α_{dip} de T este dată în figura 9.7.

În concluzie, se poate spune că polarizabilitatea totală a unui dielectric cristalin, în cîmp static, cuprinde cele patru tipuri de polarizabilități descrie

$$\alpha_{total} = \alpha_a + \alpha_e + \alpha_i + \alpha_{dip}. \tag{9.47}$$

9.3. Pierderi în dielectrici. Timp de relaxare

În cîmp electric crescător sau descrescător orientarea dipolilor permanenți dintr-un dielectric nu are loc în fază cu variațiile cîmpului electric. Același fapt se observă și mai bine în cazul polarizării substanțelor în cîmpuri alternative. Chiar în cazul cîmpurilor electrice statice, polarizarea nu ia valoarea maximă în momentul aplicării cîmpului respectiv, ci prezintă o întîrziere.

În toate aceste cazuri se poate spune că răspunsul substanței întîrzie față de acțiunea cîmpului extern. Aceste întîrzieri de „răspunsuri" sînt însoțite de pierderi de energie, adică are loc o absorbție de energie de către dielectric.

Defazajul dintre orientarea dipolilor electrici și variațiile cîmpului electric extern este pus în evidență macroscopic prin acea pierdere de energie sau absorbție de energie de către dielectricul în cauză. Acest defazaj se datorește, pe de o parte, interacțiunilor dintre dipoli, iar pe de altă parte defectelor de structură cristalină ale dielectricului.

Mobilitatea la orientare a unui dipol molecular dintr-un solid depinde de forma moleculei și de intensitatea forțelor de interacțiune cu moleculele vecine. De exemplu, în metanul (CH_4) solid, moleculele aproape sferice se vor orienta mai ușor și mai repede într-un cîmp electric variabil, în timp ce moleculele de gheață, cu o formă mai puțin sferică se vor mișca mai greu în aceleași condiții.

În procesele de polarizare ale dielectricilor sub acțiunea cîmpurilor electrice alternative sau în cîmpuri constante care acționează un timp scurt, se definește un timp de relaxare ca intervalul de timp după care dielectricul revine la starea inițială de echilibru, din momentul încetării cîmpului extern. Acest timp de relaxare, care se notează obișnuit cu τ, are valori diferite, funcție de natura și starea de agregare a substanței. În cazul polarizării în cîmpurile externe constante, timpul de relaxare se definește ca intervalul de timp în care polarizarea substanței crește de la valoarea zero la valoarea maximă, din momentul aplicării cîmpului. Inversul timpului de relaxare τ reprezintă frecvența de relaxare. Cînd frecvența cîmpului aplicat este mai mare decît frecvența de relaxare, substanța respectivă (sistemul) un va răspunde cîmpului.

Să considerăm că asupra unui dielectric acționează cîmpul electric de forma

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp [\pm i\ \omega t].$$

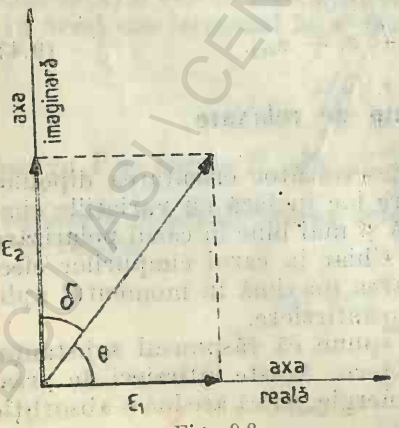


Fig. 9.8

Inducția electrică $\vec{D}$ în dielectric va fi

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \exp [\pm i\ (\omega\ t - \delta)].$$

Inducția prezintă o inerție (un defazaj) reprezentată prin unghiul δ. Între $\vec{D}$ și $\vec{\mathcal{E}}$ avem relația

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}},$$

de unde

$$\varepsilon = \frac{D}{\varepsilon_0 \mathcal{E}} = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0} \times$$

$$\times \frac{\exp [\pm i\ (\omega\ t - \delta)]}{\exp [\pm i \omega t]},$$

sau

$$\varepsilon = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0} \exp\,[\mp i\,\delta], \tag{9.48}$$

sau

$$\varepsilon = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0} (\cos\,\delta - i\,\sin\,\delta),$$

sau încă:

$$\varepsilon = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0} \cos\,\delta - i\,\frac{D_0}{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0} \sin\,\delta. \tag{9.49}$$

Se observă că apare un termen real pe care-l notăm cu ε_1 și un termen imaginar notat cu ε_2; deci

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2. \tag{9.50}$$

În acest mod, pierderile de energie, defazajul dintre polarizare și cîmpul electric alternativ se poate exprima prin introducerea unei componente imaginare a constantei dielectrice; ε_1 și ε_2 sînt reprezentate în figura 9.8. δ este denumit unghiul de pierdere, iar tgδ se numește factor de pierdere și este egal cu tg $\delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$. Conform cu legea lui Joule, pierderea de energie (încălzirea) este dată de relația

$$W = \sigma \mathcal{E}^2 = \frac{1}{2}\,\sigma\,\mathcal{E}_0^2.$$

Deoarece $\sigma \approx \varepsilon_2 \omega$, avem

$$W \simeq \frac{1}{2}\,\varepsilon_2\,\omega \mathcal{E}_0^2, \tag{9.51}$$

de unde rezultă că pierderile de energie în dielectric sînt proporționale cu componenta ε_2 a constantei dielectrice. Obișnuit se folosește relația

$$W \simeq \frac{1}{2}\,\varepsilon_1\,\omega\,\mathcal{E}_0^2 \mathrm{tg}\,\delta, \tag{9.52}$$

fiindcă $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ tg δ.

După natura proceselor prin care au loc pierderile în dielectrici acestea pot fi:

a) Pierderi datorate defazajului în deplasarea dipolilor electrici dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru. În acest caz apar fenomenele de relaxare tipice dielectricilor, care se mai numesc pierderi de tip Debye.

b) Pierderi datorate proceselor de rezonanță în mișcarea oscilatorie a electronilor sau ionilor sub acțiunea cîmpurilor exterioare variabile în timp.

Teoria pierderilor dielectrice necesită deducerea unor relații pentru mărimile ε_1 și ε_2 în funcție de pulsația cîmpurilor alternative și de temperatura dielectricilor. În acest scop ne vom ocupa de „aproximația Debye" și „relația de dispersie Kramers-Kronig".

9.3.1. Aproximația Debye

În primul rînd Debye s-a referit la lichidele dielectrice care posedă molecule polare (dipoli electrici) și care sub acțiunea cîmpurilor electrice exterioare pot lua orice direcție de orientare. În mișcarea de rotație moleculele polare vor întîmpina forța de frecare Stokes

$$F = 6\ \pi\eta r v. \tag{9.53}$$

Dacă a este raza moleculei, atunci momentul acestei forțe va fi

$$\vec{M} = \vec{F} \times \vec{r} = 6\ \pi\ \eta\ a^2 . \vec{v} \tag{9.54}$$

sau

$$M = 6\ \pi\ \eta\ a^3 \omega, \tag{9.55}$$

unde ω este pulsația cîmpului electric exterior, egală aproximativ cu cea a moleculei în mișcarea de rotație. Această energie de frecare la rotație se regăsește sub formă de energie termică

$$6\ \pi\ \eta\ a^3\ \omega = K_B T.$$

În ipoteza pusă de Debye că valoarea maximă a lui ω este egală cu inversul timpului de relaxare, rezultă

$$\tau = \frac{6\ \pi \eta\ a^3}{K_B T}, \tag{9.56}$$

unde η este coeficientul de vîscozitate. În cazul apei la temperatura camerei, în ipoteza că moleculele sînt sferice de rază $a = 10^{-8}$ cm și $\eta = 0{,}01$ poise, se obține $\tau \approx 10^{-11}$ s., valoare care se apropie mult de cea experimentală.

În solide dipolii întîmpină în orientarea lor o rezistență mult mai mare din partea rețelei cristaline, de unde rezultă timpi de relaxare mult mai mari ca în lichide.

Vom urma raționamentul lui Debye, pentru a descrie fenomenul de polarizare în solide sub acțiunea unui cîmp constant și apoi pentru un cîmp alternativ. Fie un cîmp constant $\vec{\mathcal{E}}$, de intensitate și direcție cunoscută și presupunem că din cei N dipoli, cu momentul dipolar

$\vec{p}$, existenți în dielectric, N_1 dipoli se vor orienta paralel cu cîmpul electric, iar N_2 dipoli se vor orienta antiparalel. Polarizarea substanței va fi

$$\vec{P} = \vec{p}\,(N_1 - N_2).$$

Modificarea orientării dipolilor după cele două stări posibile va determina o variație în timp a polarizării substanței. Dacă W_{12} și W_{21} reprezintă probabilitatea de tranziție a dipolului din sensul cîmpului (1) în sens invers (2) și respectiv din sensul (2) în sensul (1), se poate scrie

$$\begin{cases} \dfrac{dN_1}{dt} = -N_1 W_{12} + N_2 W_{21}, \\ \dfrac{dN_2}{dt} = -N_2 W_{21} + N_1 W_{12}. \end{cases} \tag{9.57}$$

Deoarece trecerile de la o poziție la alta necesită o energie echivalentă cu energia de escaladare a unei bariere de potențial și care poate fi luată de la fluctuațiile termice ale mișcării dezordonate, pentru W_{12} și W_{21} se pot folosi expresiile

$$\begin{cases} W_{12} = C \exp\left[-\dfrac{\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}\right]. \\ W_{21} = C \exp\left[\dfrac{\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}\right]. \end{cases} \tag{9.58}$$

În cîmpuri electrice relativ slabe, $\dfrac{\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}}{K_B T} \ll 1$, exponențialele pot fi dezvoltate în serie și se obține

$$W_{12} = C\left(1 - \frac{\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}\right) \text{ și } W_{12} = C\left(1 + \frac{\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}\right).$$

Relațiile (9.57) devin

$$\begin{cases} \dfrac{dN_1}{dt} = -(N_1 - N_2)\,C + (N_1 + N_2)C\,\dfrac{\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}, \\ \dfrac{dN_2}{dt} = (N_1 - N_2)\,C - (N_1 + N_2)\,C\,\dfrac{\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}. \end{cases}$$

Deoarece

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{p}\left(\frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt}\right),$$

rezultă

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -2\,\vec{p}C\,(N_1 - N_2) + \frac{2\,Cp^2\,(N_1 + N_2)\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}$$

sau

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -2\,C\vec{P}\,(t) + \frac{2\,Cp^2\,N\vec{\mathcal{E}}}{K_B T}. \tag{9.59}$$

Aplicînd un cîmp alternativ, în locul celui constant, de forma $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0\,e^{i\omega t}$, rezultă

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -2\,C\,\vec{P}\,(t) + \frac{2\,Cp^2 N\,\vec{\mathcal{E}}_0\,e^{i\omega t}}{K_B T}.$$

Această ecuație diferențială are soluția generală

$$P(t) = e^{-2Ct}\left[C_1 + \frac{2\,Cp^2\,N\,\mathcal{E}_0}{K_B T}\int e^{(2C + i\omega)t}\,dt\right], \tag{9.60}$$

de unde se obține

$$P\,(t) = e^{-2Ct}\left[C_1 + \frac{2\,Cp^2\,N\,\mathcal{E}_0}{K_B T}\,\frac{e^{(2C + i\omega)t}}{2C + i\omega}\right]$$

sau

$$P\,(t) = \text{const}\cdot e^{-2Ct} + \frac{p^2\,N\,\mathcal{E}_0}{K_B T}\,\frac{e^{i\omega t}}{1 + \frac{i\,\omega}{2C}}. \tag{9.61}$$

După un timp $\tau = \frac{1}{2C}$, care este timpul de relaxare, primul termen din expresia (9.61) se anulează repede și rezultă

$$P\,(t) = \frac{p^2 N}{K_B T}\cdot\frac{\mathcal{E}_0\,e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau}. \tag{9.62}$$

Conform cu relația

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 \mathcal{E}},$$

rezultă

$$\varepsilon = 1 + \frac{p^2 N}{\varepsilon_0 K_B T\,(1 + \omega^2\tau^2)} - i\,\frac{1}{\varepsilon_0}\,\frac{p^2\,N\,\omega\,\tau}{K_B T\,(1 + \omega^2\tau^2)}.$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

În această relație ε este permitivitatea dielectrică relativă a mediului respectiv. Produsul $\varepsilon\varepsilon_0$ reprezintă permitivitatea dielectrică absolută a mediului și vom nota-o tot cu ε, știindu-i semnificația. Din relația de sus, rezultă

$$\varepsilon = \left[\varepsilon_0 + \frac{p^2 N}{K_B T\,(1+\omega^2\tau^2)}\right] - i\,\frac{p^2 N\,\omega\,\tau}{K_B T\,(1+\omega^2\tau^2)}. \tag{9.63}$$

Prin comparație cu $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$, rezultă

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \dfrac{p^2 N}{K_B T} \cdot \dfrac{1}{1+\omega^2\tau^2} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{p^2 N}{K_B T}\,\dfrac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \end{cases} \tag{9.64}$$

Aceste două expresii, pentru componentele ε_1 și ε_2 ale permitivității dielectrice, stabilesc dependența lor de temperatură și de frecvența cîmpului alternativ.

9.3.2. Relația de dispersie Kramers-Kronig

Expresia care leagă $\varepsilon_1(\omega)$ de $\varepsilon_2(\omega)$ este cunoscută sub numele de relația Kramers-Kronig [6]. Această relație de dispersie și absorbție în dielectrici ia în considerare polarizabilitatea electronică și ionică, deduse prin modelul oscilațiilor armonice.

Informații asupra fenomenelor de absorbție în dielectrici se pot obține din curba caracteristică a curentului în funcție de timp la încărcarea și descărcarea unui condensator cu dielectricul respectiv. Să notăm cu ΔI diferența dintre intensitatea inițială a curentului și cea finală în timpul încărcării condensatorului cu dielectric. Modificarea intensității curentului, produsă de variația tensiunii de alimentare depinde numai de valoarea acestei modificări de tensiune și nu de valorile anterioare ale tensiunii sau de valorile ulterioare ale curentului. Dacă la aceleași variații ale tensiunii corespund aceleași variații ale curentului, dielectricul are o comportare liniară și în acest caz se aplică principiul de superpoziție. Variația în timp a curentului, la încărcarea sau descărcarea condensatorului, o definim prin funcția $\alpha\,(t)$. În cazul pierderilor în dielectrici datorate efectelor rezonanței oscilatorilor electronici și ionici, această funcție o considerăm de forma

$$\alpha(t) = a \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cos\,(\omega t + \varphi), \tag{9.65}$$

iar pentru pierderile prin orientarea momentelor dipolare, de tip Debye, funcţia $\alpha(t)$ are forma

$$\alpha(t) = \mathrm{b} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad (9.66)$$

Curentul din dielectric la timpul t de la aplicarea tensiunii V, este dat de relaţia

$$I(t) = C_0 V \alpha(t), \qquad (9.67)$$

unde C_0 reprezintă capacitatea condensatorului fără dielectric. La variaţia tensiunii cu ΔV_k într-un timp t_k, variaţia curentului va fi ΔI, dată de relaţia

$$\Delta I = C_0 \Delta V_k \ \alpha \ (t - t_k).$$

Pentru un şir de modificări ale tensiunii, vom avea

$$I = C_0 \sum_k \Delta V_k \ \alpha \ (t - t_k).$$

Dacă se respectă principiul de superpoziţie, după cum am stabilit, atunci

$$I = C_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}V \ (t_k)}{\mathrm{d}t_k} \ \alpha \ (t - t_k) \ \mathrm{d}t_k. \qquad (9.68)$$

Se introduce variabila $t' = t - t_k$ şi rezultă

$$I = - C_0 \int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}V \ (t - t')}{\mathrm{d}t'} \ \alpha \ (t') \ \mathrm{d}t'. \qquad (9.69)$$

Cîmpul electric, respectiv tensiunea aplicată pe plăcile condensatorului, fiind de forma

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp \ [\mathrm{i}\omega \ (t - t')].$$

$$V = d\mathcal{E}_0 \exp \ [\mathrm{i}\omega \ (t - t')],$$

unde d reprezintă distanţa dintre plăcile condensatorului, adică grosimea dielectricului; relaţia (9.69) devine

$$I = \mathrm{i} \ \omega \ C_0 \ \mathcal{E}_0 \ d \int_0^{\infty} \exp \ [\mathrm{i}\omega \ (t - t')] \ \alpha \ (t') \ \mathrm{d}t'.$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Separînd din exponențială partea care nu depinde de t' și folosind formula de transformare a lui Euler, se obține

$$I = \omega\ C_0\ \mathrm{d}\mathcal{E}_0 \left[\mathrm{i} \int_0^\infty \alpha(t')\ \cos\ \omega t'\ \mathrm{d}t' + \int_0^\infty \alpha\ (t')\ \sin\ \omega t'\ \mathrm{d}t' \right]. \quad (9.70)$$

Deoarece densitatea de curent se poate defini și prin relația

$$i_0 = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t},$$

cu expresiile $\varepsilon = \varepsilon_1 - \mathrm{i}\varepsilon_2$ și $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(\mathrm{i}\omega t)$, se obține

$$i_0 = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} [(\varepsilon_1 - \mathrm{i}\varepsilon_2)\ \mathcal{E}_0 \exp(\mathrm{i}\omega t)]$$

sau

$$i_0 = \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon_2 + \mathrm{i}\varepsilon_1) \mathcal{E}_0\ \exp\ (\mathrm{i}\omega t). \quad (9.71)$$

Pentru intensitatea I a curentului rezultă

$$I = i_0 A = \frac{\omega A}{4\pi}\ (\varepsilon_2 + \mathrm{i}\varepsilon_1)\ \mathcal{E}_0\ \exp\ (\mathrm{i}\omega t),$$

unde A este suprafața comună a armăturilor condensatorului și se obține din relația

$$C_0 = \frac{A}{4\pi d}.$$

În consecință, vom avea

$$I = \omega\ C_0 d\ .\ \mathcal{E}_0\ (\varepsilon_2 + \mathrm{i}\varepsilon_1)\ \exp\ (\mathrm{i}\omega t).$$

Partea reală a permitivității dielectrice conține de fapt și o contribuție electronică care n-a fost menționată. Dacă notăm valoarea respectivă cu ε_∞ adică cu $\varepsilon\ (\omega)$ pentru ω foarte mare, obținem

$$I = \omega C_0 d\ \mathcal{E}_0\ \exp\ (\mathrm{i}\omega t)\ [\varepsilon_2 + \mathrm{i}\ (\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty)]. \quad (9.72)$$

Din comparația relațiilor (9.72) și (9.70), rezultă

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \alpha\ (t') \cos\ \omega\ t'\ \mathrm{d}t', \\ \varepsilon_2(\omega) = \int_0^\infty \alpha\ (t') \sin\ \omega\ t'\ \mathrm{d}t'. \end{cases} \quad (9.73)$$

Acestea sînt ecuațiile fundamentale ale fenomenului de absorbție în dielectrici.

Se înmulțește a doua relație din (9.73) cu i și o scădem din prima

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty) - i\varepsilon_2 = \int_0^\infty \alpha(t') \exp[-i\omega t'] dt'.$$

Deoarece pentru $t' < 0$, $\alpha(t') = 0$, limita de integrare se poate extinde de la $-\infty$ la $+\infty$,

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t') \exp[-i\omega t'] dt' \qquad (9.74)$$

Se introduce și o frecvență complexă $\omega = \omega' + i\omega''$ și relația (9.74) devine

$$\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t') \exp[i\omega' t'] dt' \qquad (9.75)$$

Se împarte cu $\omega' - \omega$ și rezultă

$$\frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t') \frac{\exp[i\omega' t']}{\omega' - \omega} dt' \qquad (9.76)$$

Integralele se vor efectua în lungul unui semicerc, pe diametru fiind valorile reale și regiunea (γ) de discontinuitate (Fig. 9.9),

$$\int_{(\Gamma)} \frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega} d\omega' = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t') dt' \int_{(\Gamma)} \frac{\exp[i\omega' t']}{\omega' - \omega} d\omega' \qquad (9.77)$$

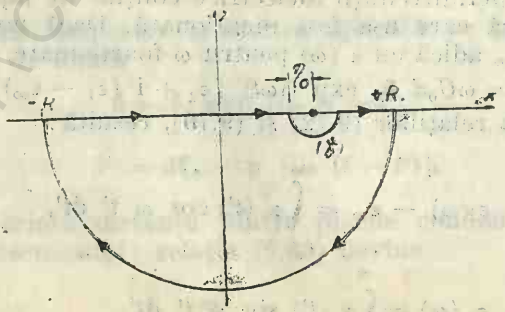


Fig. 9.9.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece, $\omega' = R\ e^{i\varphi}$, rezultă $d\omega' = iR\ e^{i\varphi}\ d\varphi$, deci:

$$\frac{d\omega'}{\omega' - \omega} = \frac{iR\ e^{i\varphi}\ d\varphi}{Re^{i\varphi} - \omega} = \frac{i\ d\varphi}{1 - \frac{\omega}{R}\ e^{-i\varphi}}.$$

Pentru $R \to \infty$,

$$\frac{d\omega'}{\omega' - \omega} = i\,d\varphi$$

Intervalul de integrare pentru φ fiind de la 0 la π, vom avea

$$\lim_{\omega' \to \infty} [\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty] = \varepsilon_\infty - \varepsilon_\infty = 0.$$

Integrala pe semicerc este nulă,

$$\int_{(\Gamma)} \frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega}\ d\omega' = \int_{-\infty}^{\omega-\eta} \frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega}\ d\omega' +$$

$$+ \int_{(\gamma)} \frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega}\ d\omega' + \int_{\omega+\eta}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega}\ d\omega' = 0. \qquad (9.78)$$

Notînd cu I_1, I_2, I_3 cele trei integrale din membrul al doilea, vom avea

$$\lim_{\eta \to 0}(I_1 + I_2 + I_3) = PI_2,$$

unde P este valoarea principală a integralei de la $-\infty$ la $+\infty$, fără ω'

$$\lim_{\eta \to \infty}(I_1 + I_2 + I_3) = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega}\ d\omega'.$$

Se face schimbarea de variabilă

$$\omega' = \omega + \theta\ e^{i\varphi},$$

$$d\omega' = i\,\theta\ e^{i\varphi}\ d\varphi$$

și rezultă

$$I_2 = \int_{\pi}^{2\pi} \frac{(\varepsilon(\omega) + \theta\ e^{i\varphi}) - \varepsilon_\infty}{\theta\ e^{i\varphi}}\ i\,\theta\ e^{i\varphi}\ d\varphi$$

şi

$$\lim_{\delta\to 0} I_2 = \int_{\pi}^{2\pi} (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty) i \, d\varphi = i(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty) \int_{\pi}^{2\pi} d\varphi = i\pi(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty) \tag{9.79}$$

Deci

$$\lim_{\delta\to 0}(I_1 + I_2 + I_3) = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega} d\omega' + i\pi [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty] = 0. \tag{9.80}$$

Ţinînd cont că $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$, vom avea

$$P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega} d\omega' + i\pi(\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty) = 0.$$

Partea reală cuprinde

$$P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega} d\omega' + \pi\varepsilon_2 = 0 \tag{9.80,a}$$

şi cea imaginară

$$P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-\varepsilon_2}{\omega' - \omega} d\omega' + \pi(\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty) = 0 \tag{9.80,b}$$

sau

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}{\omega' - \omega} d\omega'.$$

Considerînd $\varepsilon_2(\omega)$ o funcţie impară

$$\varepsilon_2(-\omega) = -\varepsilon_2(\omega),$$

rezultă

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\pi} \left\{ P \int_{-\infty}^{0} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + P \int_{0}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right\}.$$

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu transformarea

$$\omega' = -\omega'',$$

se obține

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\pi}\left\{P\int_{-\infty}^{0} -\frac{\varepsilon_2(\omega'')}{\omega''+\omega}\,d\omega'' + P\int_{0}^{+\infty}\frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'-\omega}\,d\omega'\right\}.$$

Dacă $\omega'' \to \omega'$, rezultă

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\pi}\left\{P\int_0^\infty\left(\frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'+\omega} + \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'-\omega}\right)d\omega'\right\}$$

sau

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\pi}P\int_0^\infty \frac{2\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega'.$$

Deoarece ε_1 este o funcție de ω, vom scrie

$$\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega' \qquad (9.81)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ fiind o funcție pară, $\varepsilon_1^0(\omega) = \varepsilon_1(-\omega)$, rezultă

$$\varepsilon_2 = -\frac{1}{\pi}\left\{P\int_{-\infty}^{0}\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_\infty}{\omega'-\omega}\,d\omega' + P\int_0^{+\infty}\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_\infty}{\omega'-\omega}\,d\omega'\right\}.$$

Cu transformarea $\omega' = -\omega''$, se obține

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi}\left\{P\int_{-\infty}^{0}\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_\infty}{-\omega''-\omega}(-d\omega'') + P\int_0^{+\infty}\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_\infty}{\omega'-\omega}\,d\omega'\right\},$$

sau

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi}\left\{-P\int_0^\infty\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_\infty}{\omega'+\omega}\,d\omega' + P\int_0^\infty\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_\infty}{\omega'-\omega}\,d\omega'\right\},$$

sau încă

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{\pi}\left\{P\int_0^\infty(\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_\infty)\left(\frac{1}{\omega'-\omega} - \frac{1}{\omega'+\omega}\right)d\omega'\right\},$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde rezultă

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty}{\omega^2 - \omega'^2} \, d\omega'. \tag{9.82}$$

Expresiile (9.81) și (9.82)

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty = \dfrac{2P}{\pi} \displaystyle\int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \, d\omega', \\ \varepsilon_2(\omega) = \dfrac{2\omega P}{\pi} \displaystyle\int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty}{\omega^2 - \omega'^2} \, d\omega', \end{cases}$$

se cunosc sub numele de relațiile Kramers-Kronig și stabilesc o legătură dintre fenomenele de dispersie și absorbție în dielectrici. Dacă se consideră că $\omega \to 0$, din (9.81), rezultă

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2P}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'} \, d\omega', \tag{9.83}$$

unde ε_s este valoarea lui $\varepsilon_1(\omega)$ pentru $\omega \to 0$.

Revenind la ecuațiile (9.73) și considerînd că funcția $\alpha(t)$ este dată de relația (9.66), se poate scrie

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty = b \displaystyle\int_0^\infty e^{-\frac{t'}{\tau}} \cos \omega t' dt' = \frac{b\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \varepsilon_2(\omega) = b \displaystyle\int_0^\infty e^{-\frac{t'}{\tau}} \sin \omega t' \, dt' = \frac{b\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \end{cases} \tag{9.84}$$

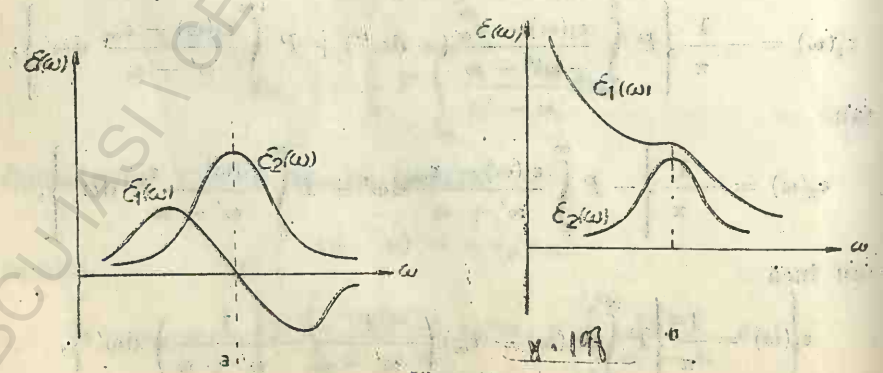


Fig. 9.10

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste relații exprimă pierderile în dielectricii solizi cristalini de tipul Debye și se aseamănă cu relațiile (9.64).

Dispersia în pierderile rezonante este reprezentată în figura 9.10,a, iar în cele de tip Debye în figura 9.10,b.

9.4. Natura pierderilor dielectrice

Pierderile dielectrice sînt de natură ionică sau electronică și se pot grupa în : pierderi dipolare, pierderi prin conductibilitate, pierderi distorsionale și pierderi interfaciale [10].

1. **Pierderi dipolare.** Acestea apar în procesele de polarizare orientațională și pot fi explicate prin : a) modelul moleculelor în rotație continuă ; b) modelul orientărilor discrete.

a) Modelul moleculelor în rotație continuă a fost propus de către Debye pentru lichidele formate din molecule polare, care sub acțiunea cîmpului electric execută rotații continuu. Datorită viscozității mediului respectiv, apare o întîrziere a răspunsului, caracterizată printr-un timp de relaxare τ. Pentru moleculele sferice de rază R, antrenate în mișcare browniană, într-un lichid de viscozitate η, timpul de relaxare τ este direct proporțional cu η, R^2 și cu momentul dipolar $\vec{p}$ și invers proporțional cu temperatura T,

$$\tau = \frac{4\pi\eta R^2}{K_B T} \cdot p.$$

b) Modelul orientărilor discrete poate fi studiat, în cazurile cele mai simple, considerîndu-se o orientare paralelă sau antiparalelă cu cîmpul electric extern. În acest caz, dintr-un număr total N de molecule dipolare, un număr N_1 vor fi orientate paralel cu cîmpul electric $\vec{\mathcal{E}}$, iar $N_2 = N - N_1$ molecule vor fi orientate antiparalel ($\theta = 0$ sau $\theta = \pi$).

Viteza de variație a populațiilor în cele două stări va fi dată de două ecuații de formă cunoscută

$$\frac{dN_1}{dt} = \nu_2 N_2 - \nu_1 N_1; \quad \frac{dN_2}{dt} = \nu_1 N_1 - \nu_2 N_2, \tag{9.85}$$

în care ν_1 și ν_2 sînt probabilitățile de tranziție în unitatea de timp a unui dipol de la starea $\theta = 0$ la starea $\theta = \pi$ și invers. În absența cîmpului electric $N_1 = N_2$ și $\nu_1 N_1 = \nu_2 N_2$ iar cele două probabilități de tranziție devin egale $\nu_1 = \nu_2 = \nu_0$.

În fenomenele de relaxare dielectrică, pentru polarizarea dielectrică $P(t)$ se folosește relația

$$P(t) = P_0 + P_1(t). \tag{9.86}$$

$P_1(t)$ depinde de timp și tinde asimptotic spre o valoare de echilibru, $P_{1\infty}$. Viteza de variație a lui P_1 spre valoarea de echilibru este dată de relația

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{P_{1\infty} - P_1}{\tau}. \tag{9.87}$$

Făcîndu-se legătura dintre relațiile (9.85) și (9.87), rezultă

$$\tau = \frac{1}{2\nu_0}. \tag{9.88}$$

Se consideră că trecerea de la o stare la alta se face printr-un salt peste o barieră de potențial de înălțime W_0 și că probabilitatea de tranziție este echivalentă cu o frecvență de salt peste această barieră

$$\nu_0 = \nu_\infty \exp\left[-\frac{W_0}{K_B T}\right], \tag{9.89}$$

unde ν_∞ reprezintă frecvența maximă de salt.

În acest caz timpul de relaxare τ este dat de relația

$$\tau = \frac{1}{2\nu_0} \exp\left[\frac{W_0}{K_B T}\right], \tag{9.90}$$

de unde rezultă o scădere exponențială a lui τ cu temperatura.

2. **Pierderi prin conducție.** În cristalele ionice impurificate, sub acțiunea unui cîmp electric alternativ, apare un proces de relaxare prin reorientare și unul prin conducție. Procesul de relaxare prin reorientare se datorește redistribuției concentrațiilor de defecte, vacanță-ion de impuritate, după diferite direcții cristaline. În aceste procese iau parte defectele asociate. Vacanțele simple constituie defecte neasociate și prin deplasarea lor în direcția cîmpului electric apare un proces de relaxare prin conducție. Un mecanism analog poate fi aplicat și polaronilor induși în vecinătatea unei vacanțe sau a unei impurități. Perechile electron (gol) suplimentar indus-vacanță (sau impuritate) pot juca rolul unor dipoli în regiunea temperaturilor în care nu au fost ionizate complet centrele donoare (acceptoare). În regiunea temperaturilor în care toate aceste centre au fost ionizate, perechile vacanță-ion vecin sau impuritate-ion vecin, pot juca rolul unor dipoli oscilanți. Pierderile prin conducție pot fi puse în evidență mai ușor în domeniul frecvențelor joase, iar calculele timpului de relaxare τ_c, pleacă de fapt tot de la prezența dipolilor formați dintr-o vacanță și un ion de impuritate, pentru ca prin unele condiții impuse ulterior să se ajungă la defectele neasociate.

3. **Pierderi distorsionale.** Acest tip de pierderi în dielectrici a în considerație polarizarea electronică și ionică. Acești purtători de di-

poli electrici sînt consideraţi ca nişte oscilatori cu o anumită frecvenţă proprie ω_0. Cîmpul electric exterior induce oscilaţii forţate, dar în acelaşi timp apare şi o amortizare datorită cuplajului dintre aceşti oscilatori. Tratarea teoretică pleacă de la ecuaţia oscilatorului unidimensional, amortizat,

$$\ddot{x} + 2\beta\dot{x} + \omega_0^2 x = 0, \tag{9.91}$$

unde 2β este factorul de amortizare. Pentru ecuaţia (9.91) se propune soluţia

$$x = x_0 \exp(-\beta t) \cos\omega_0' t, \tag{9.92}$$

unde $\omega_0' = (\omega_0^2 - \omega^2)^{1/2}$. În cazul amortizării slabe $\omega_0^2 \gg \beta^2$, iar $\omega_0' \approx \omega_0$ şi

$$x = x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos\omega_0 t, \tag{9.93}$$

unde timpul de relaxare $\tau = \frac{1}{\beta}$.

Amortizarea este cauza rămînerii în urmă a momentului dipolar, $\vec{p} = e\vec{x}$, faţă de cîmpul electric şi acest defazaj se poate exprima, dînd soluţiei (9.92) o altă formă. Defazajul dintre dipolul electric şi cîmp caracterizează fenomenul de absorbţie şi pierderile prin relaxare se pot deduce din absorbţia rezonantă.

Dacă φ este defazajul dintre cîmp şi polarizare, atunci

$$\operatorname{tg}\varphi = -\omega_0\tau. \tag{9.94}$$

Amintim doar, că la un timp de relaxare τ scurt $\omega_0\tau \ll 1$, şi se ajunge la relaţiile de relaxare date de Debye. La un timp de relaxare mare $\omega_0\tau \gg 1$, şi pentru $\omega \approx \omega_0$ ne găsim în cazul rezonanţei. Componenta ε_2 a permitivităţii dielectrice, care caracterizează acest fenomen de absorbţie, are valoarea $\varepsilon_2(\omega_0) = \frac{\varepsilon_1}{2}\omega_0\tau$. Absorbţia rezonantă electronică are loc în domeniul vizibilului şi al ultravioletului şi se poate caracteriza prin parametrii dielectrici şi cei optici ai substanţei. Ca soluţie a ecuaţiei oscilatorului se foloseşte expresia

$$A = A_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{xn_c}{c}\right)\right], \tag{9.95}$$

unde c este viteza luminii, iar n_c este indicele de refracţie complex, care se exprimă obişnuit sub forma $n_c = n(1 + ik)$, unde n şi k sînt numere reale.

4. **Pierderi interfaciale.** Într-un dielectric pot exista electroni în exces sau ionii se pot deplasa într-un cîmp electric extern. Sub

acțiunea cîmpului apare o neomogenitate în distribuția ionilor sau electronilor și în masa dielectricului apar zone "mai conductoare", în contact cu restul dielectricului. Pe suprafața dintre zona conductoare și dielectric se acumulează un surplus de sarcini electrice și aceste regiuni pot fi considerate ca niște dipoli electrici. Datorită faptului că aceste sarcini apar pe suprafața de contact dintre zona (incluziunea) conductoare și dielectric, fenomenul a fost denumit polarizare interfacială. Acest gen de polarizare se adaugă la polarizarea moleculară.

În cîmpurile electrice de joasă frecvență, aceste zone conductoare își pot schimba polaritatea în fază cu cîmpul și practic nu avem pierderi interfaciale. La frecvențe foarte mari, aceste zone conductoare nu au timp practic să se formeze și nu avem pierderi (disipare) de energie. La frecvențe mijlocii (intermediare) zonele de conducție rămîn stabile și inversarea polarizării (momentului dipolar) rămîne în urma inversării cîmpului electric de unde apare acea pierdere de energie. Tratarea teoretică a acestui gen de pierderi este analoagă cu cea dipolară. Acest gen de pierderi interfaciale cuprinde și pierderile tip Wagner. În materialele policristaline la suprafața granulelor pot apare unele deosebiri de compoziție deci o conductivitate electrică diferită. S-au făcut măsurători pe probe de $\alpha - Fe_2O_3$ și NiO impurificat cu Li.

BIBLIOGRAFIE

1. Osborn, J.A. „Phys. Rev.", 67, 351, 1945.
2. Stoner, E.C., „Phil. Mag.", 36, 803, 1945.
3. Sternheimer, R.M., „Phys. Rev.", 96, 954, 1954; 107, 1565, 1957.
4. Kirkwood, J.G., „J. Chem. Phys.", 7, 911, 1939.
5. Jahnke-Emde-Lösch, *Tables of higher function*, McGraw Hill, 6-th. ed. 1960, tab. 51.
6. * * * *Collected Scientific Papers*, North Holland, Amsterdam, 1956.

Capitolul 10

SUBSTANȚE FEROELECTRICE

10.1. Introducere

Substanțele feroelectrice au o polarizare spontană. La o anumită temperatură, care depinde de natura substanței, feroelectricii trec în starea paraelectrică, adică are loc o trecere de la o stare ordonată la una dezordonată. Această temperatură numită temperatură de tranziție sau temperatură critică T_c, este analogă temperaturii Curie de la feromagnetici. Dependența polarizării spontane $\vec{P}$ de intensitatea cîmpului electric $\vec{E}$ este neliniară și se obține un ciclu de histerezis similar celui de la substanțele feromagnetice.

Feroelectricitatea a fost descoperită de către Valasek în 1921 [1] la sarea Rochelle: $NaK\,(C_4H_4O_6)\cdot 4H_2O$. Numele acestei substanțe vine de la orașul La Rochelle (Franța) unde a fost preparată pentru prima dată de către medicul Pierre de la Seignette în secolul al XVII-lea. De aici și denumirea clasei de feroelectrici: substanțe seignettoelectrice. Astăzi feroelectricitatea este cunoscută la peste 100 de clase de substanțe cristaline sau amorfe [2—4].

Clasificarea feroelectricilor se face după diferite criterii.

A) După numărul axelor cristalografice în direcția cărora apare ordonarea:

1) cristale feroelectrice uniaxe, cum ar fi fosfatul biacid de potasiu (KDP) și tartratul dublu de sodiu și potasiu (sarea Rochelle);

2) cristale multiaxe cum este titanatul de bariu ($BaTiO_3$).

B) După prezența sau absența hidrogenului:

1) feroelectrici fără hidrogen: titanații, manganații, tantalații, zirconații, wolframații, molibdații etc.;

2) feroelectrici cu hidrogen: fosfații, mono- și bihidrogenații, tartrații, boratii, azotiții, sulfații simpli și compuși.

C) O altă clasificare cuprinde trei grupe:

1) grupa fosfaților: fosfatul biacid de potasiu (KH_2PO_4); fosfatul biacid de rubidiu, fosfatul biacid de cesiu ș.a.;

2) grupa sulfatului de triglicină, prescurtat TGS (fluoritul și selenatul de triglicină);

3) grupa perovskiților, care cuprinde titanatul de Ba, titanatul de Sr și alți titanați. Toți acești titanați au o structură asemănătoare cu cea a titanatului de Ca care se găsește în natură sub forma mineralului denumit perovskit, de aici denumirea de grupa perovskiților dată acestor substanțe. $CaTiO_3$ are o structură cubică, cu un atom de Ba situat în centru, atomii de Ti în colțuri, iar atomii de oxigen situați la mijlocul muchiilor cubului [4, 5].

Dintre caracteristicile principale ale feroelectricilor menționăm:

1. Temperatura de tranziție — T_c — între starea fero- și starea paraelectrică. Această tranziție de fază este în unele cazuri de ordinul II, în alte cazuri de ordinul I; asupra acestor tipuri de tranziții vom reveni. Unele substanțe dielectrice a căror structură pledează pentru o comportare feroelectrică, se topesc înainte de tranziție cum ar fi cazul sulfatului hidratat de guadinină și aluminiu (GASH): $(CH_3H_6)\ Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Un alt grup de substanțe feroelectrice prezintă această proprietate numai într-un interval de temperatură, stabilindu-se o temperatură de tranziție (Curie) inferioară $T_c^{(i)}$ și alta superioară — $T_c^{(s)}$. De exemplu, sarea Rochelle prezintă starea de ordine feroelectrică între $-18°C(-20°C)$ și $+24°C$. În jurul temperaturii de tranziție — T_c — apar unele anomalii, dacă ne referim la valorile permitivității dielectrice, a căldurii specifice sau a polarizării spontane. La această temperatură apar și unele modificări de structură cristalină.

2. Neliniaritatea proprietăților dielectrice. Dependența polarizării $\vec{P}$ de cîmpul electric exterior, $\vec{E}$, a cărui mărime și sens variază, prezintă fenomenul de histerezis. Figura 10.1 prezintă un astfel de ciclu de histerezis. $\vec{P}_r$ — polarizarea remanentă, care apare pentru un cîmp electric exterior nul — este egală sau mai mică decît polarizarea spontană, $\vec{P}_s$, a substanțelor feroelectrice. Polarizarea de saturație sau polarizarea maximă, în condițiile date, este egală cu polarizarea spontană a unui domeniu feroelectric care teoretic ar cuprinde toată proba de studiat. Cîmpul electric coercitiv, $\vec{E}_c$, este egal cu mărimea acelui cîmp electric exterior care anulează polarizarea remanentă. Schema instalației folosite pentru obținerea ciclului de histerezis feroelectric este dată în figura 10.2: lama dielectrică se plasează între armăturile condensatorului C.

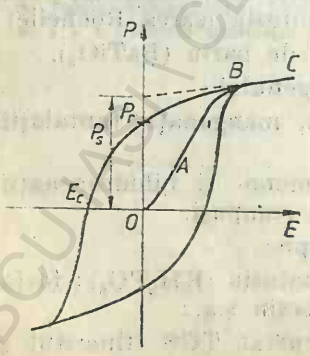


Fig. 10.1

3. Cele mai multe substanțe feroelectrice își modifică structura cristalină la

temperatura de tranziție T_c. Exemplul cel mai des citat în literatură este cel al titanatului de bariu.

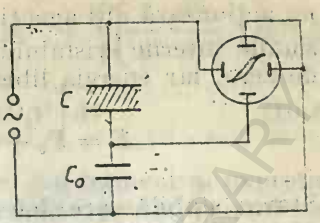


Fig. 10.2

La $T > 120°C$ prezintă o structură cubică tipică perovskitului. Între 120 °C și 0°C, în $BaTiO_3$ are loc trecerea de la structura cubică la o structură tetragonală, pentru ca sub 0°C pînă la —80°C să apară o structură monoclinică. Sub — 80°C, $BaTiO_3$ prezintă o structură romboedrică. Aceste modificări structurale se datoresc tensiunilor interne care apar concomitent cu modificarea temperaturii și care acționează în direcția unor diagonale de volum sau de suprafață, ducînd la deformarea rețelei, tensiuni proporționale cu pătratul polarizării [10].

Sarea Rochelle are comportare feroelectrică numai în intervalul de temperatură — 19°C la 24°C. La temperaturi mai mari de 24°C și mai mici de —19°C cristalele prezintă o simetrie corespunzătoare grupului spațial 222 (structură ortorombică), în starea feroelectrică cristalele prezintă o structură caracteristică grupului spațial 2 (structură monoclinică).

Fosfatul monopotasic (KDP) prezintă o singură temperatură de tranziție (Curie): $T_c = -151°C$. La $T > T_c$ cristalele prezintă simetria grupului spațial $\bar{4}2n$ (structură tetragonală), iar la $T < T_c$ cristalele prezintă simetria grupului spațial $mm2$ (structură ortorombică).

Modificarea structurii cristaline este însoțită de o modificare a modulului de elasticitate și a coeficientului de dilatare termică.

10.2. Elemente de teoria termodinamică a feroelectricității

Tranzițiile din faza paraelectrică în cea feroelectrică sau invers au loc în jurul temperaturii critice (Curie) T_c și sînt în majoritatea cazurilor tranziții de speța a doua care sînt însoțite de un salt al căldurii specifice și lipsa unei călduri latente de transformare. Prima teorie termodinamică a feroelectricității a fost formulată de Landau [6] și are ca punct de plecare, criteriul stabilității stărilor termodinamice a acestor transformări de fază, formulat de Ghinsburg. Proprietatea feroelectrică depinde puternic de structura cristalină, axa polarizării spontane fiind o axă cristalografică. La $T > T_c$, nu există o ordine spontană și nici o direcție preferențială a polarizării deci în absența cîmpului electric extern ($\vec{E} = 0$) inducția electrică $\vec{D} = 0$; este starea caracteristică fazei paraelectrice. Pentru $T < T_c$ chiar în cîmp electric extern nul, $\vec{D} \neq 0$, ceea ce este caracteristic fazei feroelectrice. Dacă se consideră că asupra cristalului feroelectric

nu acționează alți agenți exteriori, decît un cîmp electric $\vec{E}$, iar tensiunile interne cristalului se neglijează, atunci $\vec{D}$ este sigur diferit de zero, iar energia liberă F devine

$$F = F_0 + \int W_e dV = F_0 + \int \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} dV. \qquad (10.1)$$

Starea stabilă are loc pentru F minim. Deoarece $\varepsilon > 1$, variația de ordinul întîi a lui F nu poate oferi datele necesare și atunci trebuie să apelăm la variația de ordinul doi. Într-un mediu izotrop, F depinde de $|\vec{D}|$. Dacă $\varphi(T, \rho, D)$ este densitatea de volum a energiei libere, care depinde de temperatură, de densitatea sarcinilor libere (ρ) și de inducția $\vec{D}$, atunci se poate scrie

$$F = \int \varphi(T, \rho, D) dV = \int \left(\varphi_0 + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} \right) dV \qquad (10.2)$$

La temperatură constantă, variația δF a lui F, pînă la ordinul al II-lea este dată de relația

$$\delta F|_{T=\text{const.}} = \int \left[\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \delta\rho + \frac{\partial \varphi}{\partial D} \delta D + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \rho^2} (\delta\rho)^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho \partial D} \delta\rho \delta D + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial D^2} (\delta D)^2 \right] dV \qquad (10.3)$$

Dacă Oz este axa paralelă cu direcția după care componenta vectorului inducție este constantă, adică $D_z = D_0$, atunci la echilibru : $D_x = D_y = 0$ și în acest caz variația lui $\vec{D}$ se poate exprima prin relația

$$\delta D = \delta D_z + \frac{1}{2D} [(\delta D_x)^2 + (\delta D_y)^2], \qquad (10.4)$$

ținînd cont că $\left(\frac{\partial D}{\partial D_z} \right)_{D=D_0} = 1.$

Introducînd relația (10.4) în (10.3), rezultă

$$\delta F|_{T=\text{const}} = \int \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial \varphi}{\partial D} \delta D_z + \frac{1}{2D} \frac{\partial \varphi}{\partial D} [(\delta D_x)^2 + (\delta D_y)^2] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho^2} (\delta\rho)^2 + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho \partial D} \delta D_z \delta\rho + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial D^2} (\delta D_z)^2 + \theta_3 \right\} \qquad (10.5)$$

unde θ_3 reprezintă termenul variației de ordinul al III-lea. Variația de ordinul al II-lea a lui F, care ne interesează, cuprinde

$$\delta F\Big|_{T=\text{const.}} = \int \frac{1}{2D}\frac{\partial \varphi}{\partial D}[(\delta D_x)^2 + (\delta D_y)^2]\,dV + \int\Big[\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho^2}(\delta\rho)^2 + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho \partial D}\delta D_z \delta\rho + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial D^2}(\delta D_z)^2\Big]\,dV. \qquad (10.6)$$

Pentru ca $\delta_2 F$ să fie pozitivă trebuie ca cei doi termeni ai expresiei (10.6) să fie fiecare separat pozitiv. În acest caz, pentru primul termen trebuie să avem $\frac{1}{D}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial D} > 0$, de unde rezultă că $\vec{E}$ și $\vec{D}$ au același sens. Neglijîndu-se densitatea de sarcini libere ($\rho = 0$), din (10.6) rezultă

$$\delta F\Big|_{T=\text{const.}} = \int \frac{1}{8\pi\varepsilon}[(\delta D_x)^2 + (\delta D_y)^2 + (\delta D_z)^2]\,dV. \qquad (10.7)$$

Pentru cristalele care nu fac parte din sistemul cubic, contribuția inducției D la densitatea de energie liberă este dată de relația

$$\varphi - \varphi_0 = \sum_i \frac{1}{8\pi\varepsilon_{ix}} D_i D_x \qquad (10.8)$$

sau

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{1}{8\pi}\left[\frac{D_x^2}{\varepsilon^{(x)}} + \frac{D_y^2}{\varepsilon^{(y)}} + \frac{D_z^2}{\varepsilon^{(z)}}\right] \qquad (10.9)$$

pentru cazul cînd coordonatele sistemului coincid cu axele principale ale tensorului $\hat{\varepsilon}$. La variații mici ale componentelor lui $\vec{D}$, se poate scrie cu aproximație

$$\varphi - \varphi_0 \simeq \frac{1}{8\pi}\sum_i \frac{(\delta D_i)^2}{\varepsilon^{(i)}}\,; \quad i = x, y, z. \qquad (10.10)$$

Relația (10.10) poate fi considerată, într-o primă aproximație, ca variația a II-a a funcției φ. Comparînd relația (10.10) și (10.7), rezultă că pentru componentele lui $\varepsilon^{(i)}$ pozitive, trebuie ca $\vec{D} = 0$ și cristalul prezintă o stare stabilă, paraelectrică ($\varphi - \varphi_0 > 0$). Pentru a trece la faza feroelectrică, trebuie să se schimbe semnul unui coeficient. Dacă acel coeficient este $\varepsilon^{(j)}$, atunci $\frac{1}{\varepsilon^{(j)}}$ se anulează la o anumită temperatură, componentele lui $\varepsilon^{(i)}$ devin negative, $\vec{D} \neq 0$ și are loc tranziția de la faza paraelectrică la cea feroelectrică. Tranziția poate avea loc pentru toți cei trei coeficienți ($\varepsilon^{(x)} = \varepsilon^{(y)} = \varepsilon^{(z)}$), deci cristalul devine feroelectric în orice direcție sau numai pentru

doi coeficienți sau chiar pentru unul singur și în aceste cazuri cristalul poate avea două axe de ordonare feroelectrică sau una singură. Ne referim la ultimul caz, considerînd axa cristalină Oz ca axă de ordonare feroelectrică. În vecinătatea punctului de tranziție de la faza paraelectrică la cea feroelectrică, $\frac{1}{\varepsilon^{(z)}}$ devenind foarte mic, se vor lua în considerație și termenii de ordin superior a lui D_z,

$$\delta\varphi = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{D_x^2}{\varepsilon^{(x)}} + \frac{D_y^2}{\varepsilon^{(y)}}\right) + \frac{D_z^2}{8\pi\varepsilon^{(z)}} + AD_z^4 + \ldots \quad (10.11)$$

Deoarece $\varphi(\vec{D}) = \varphi(-\vec{D})$, termenii cu puteri impare lipsesc, iar densitatea de energie liberă nu depinde de sensul lui $\vec{D}$. În cristalele cu o structură feroelectrică uniaxă, $D_x \simeq D_y \simeq 0$ și rezultă

$$\delta\varphi \simeq \frac{D_z^2}{8\pi\varepsilon^{(z)}} + AD_z^4 + \ldots \quad (10.12)$$

Deoarece funcția φ trebuie să prezinte o continuitate la trecerea de la $D_z = 0$ la $D_z \neq 0$, pentru $T = T_c$ și $T < T_c$, se cere să fie îndeplinită condiția $A(T \leqslant T_c) > 0$. Se dezvoltă în serie $\frac{1}{\varepsilon^{(z)}}$ în funcție de T, în jurul lui T_c și avem

$$\frac{1}{\varepsilon^{(z)}(T)} = \frac{1}{\varepsilon^{(z)}}\bigg|_{T_c} + \left(\frac{1}{\varepsilon^{(z)}}\right)'\bigg|_{T_c}(T - T_c) + \ldots \quad (10.13)$$

Se face notația $\frac{1}{C} = \left(\frac{1}{\varepsilon^{(z)}}\right)'\bigg|_{T_c}$ și rezultă o lege de tip Curie-Weiss, analogă celei de la magnetism,

$$\varepsilon^{(z)}(T) = \frac{C}{T - T_c}. \quad (10.14)$$

Pentru funcția φ se poate scrie, plecînd de la (10.12),

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{T - T_c}{8\pi C} \cdot D_z^2 + AD_z^4. \quad (10.15)$$

Deoarece $4\pi\left(\frac{\partial\varphi}{\partial D_z}\right) = E_z$, rezultă

$$E_z = \frac{T - T_c}{C} \cdot D_z + 16\pi AD_z^3$$

sau

$$E_z = \frac{T - T_c}{C} \cdot D_z + BD_z^3, \tag{10.16}$$

relație care definește caracterul feroelectric al cristalelor uniaxe. Pentru $E_z = 0$ și $T > T_c$, $D_z = 0$, iar pentru $T < T_c$, și $E_z = 0$, $D_z \neq 0$, de unde rezultă

$$D_z|_{E_z=0} = D_{0z} = \pm \sqrt{\frac{T_c - T}{CB}}. \tag{10.17}$$

Deci în absența unui cîmp electric exterior, apare o polarizare spontană $P_{0z} = \frac{D_{0z}}{4\pi}$, care depinde de temperatură. Reamintim expresiile mărimilor fundamentale dielectrice în cele două sisteme :

$$\text{(CGS)} \begin{cases} \vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \varepsilon\vec{E}, \\ \varepsilon = \varepsilon_r = 1 + 4\pi\chi, \\ \vec{D} = \hat{\varepsilon}_r \vec{E} \text{ sau } \vec{D}_i = \sum_{j=1}^{3} (\varepsilon_r)_{ij} \vec{E}_j, \\ \vec{P} = \hat{\chi}\vec{E} \text{ sau } \vec{P}_i = \sum_{j=1}^{3} \chi_{ij}\vec{E}_j \end{cases}$$

$$\text{(SI)} \begin{cases} \vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0\vec{E} + \varepsilon_0\chi\vec{E} = \varepsilon\vec{E}, \\ \varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi), \\ \varepsilon_r = 1 + \chi, \\ \vec{D} = \varepsilon_0\hat{\varepsilon}_r\vec{E}, \\ \vec{P} = \varepsilon_0\hat{\chi}\hat{E}. \end{cases}$$

În cristalele anizotrope, parametrii de material, permitivitatea dielectrică (ε) și susceptibilitatea dielectrică (χ) sînt mărimi tensoriale.

În sistemul (CGS) avem

$$\varepsilon = \varepsilon_r = 1 + 4\pi\chi,$$

de unde

$$\chi = \frac{1}{4\pi}(\varepsilon - 1) = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial D_z}{\partial E_z} - 1\right). \tag{10.18}$$

BCU MIHAIL KOGĂLNICEANU LIBRARY

Folosindu-ne de (10.17) și (10.16), se obține

$$\chi = \frac{1}{4\pi}\left[\frac{C}{2(T_c - T)} - 1\right] \tag{10.19}$$

și

$$\varepsilon_f^{(z)} = \frac{C}{2(T_c - T)}. \tag{10.20}$$

În starea feroelectrică, permitivitatea dielectrică, $\varepsilon_f^{(z)}$ este de două ori mai mică decît în starea paraelectrică.

10.3. Teoria fenomenologică a lui Devonshire

Ocupîndu-se de titanatul de bariu, Devonshire [7] stabilește o dependență a polarizării spontane a feroelectricilor de energia liberă de deformație a cristalelor, de temperatură și de tensiunile interne. Vom menționa unele rezultate obținute de către Devonshire, care sînt verificate foarte bine pe cale experimentală.

a) Simetria cubică nu prezintă o polarizare spontană. Apariția unei polarizări spontane provoacă o deformație a cristalului cubic și cele trei varietăți cristaline feroelectrice prezintă trei direcții de polarizare spontană diferite. În acest mod Devonshire explică apariția piezoelectricității și a electrostricțiunii.

b) Existența unei alte stări cristaline se explică prin deformațiile stării cubice, însoțite de apariția unei polarizări spontane.

c) În faza nepolarizată susceptibilitatea dielectrică este pozitivă $\chi > 0$ și scade devenind negativă chiar la temperaturi coborîte, cînd apare polarizarea spontană.

10.4. Elemente de teoria microscopică a feroelectricității

Teoria microscopică a feroelectricității, după modelul clasic sau cel cuantic, urmărește în primul rînd stabilirea unei dependențe dintre starea feroelectrică și oscilațiile rețelei cristaline.

Relația Clausius-Mossotti ne dă permitivitatea dielectrică în funcție de polarizabilitatea atomică (electronică totală) — α,

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3}\sum_i N_i \alpha} \tag{10.21}$$

Pentru $\sum_i N_i\alpha_i = \frac{3}{4\pi}$, ε ia o valoare relativ mare : $\varepsilon \to \infty$. Această situație, cunoscută sub numele de „catastrofa de polarizare", pune în evidență o polarizare finită în absența unui cîmp exterior. Din relația Lyddane-Sachs-Teller,

$$\frac{\varepsilon_{(0)}}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_l^2}{\omega_t^2}, \tag{10.22}$$

unde $\varepsilon(0)$ reprezintă permitivitatea statică, care apare la frecvențe foarte joase ($\omega \approx 0$) și cuprinde componenta electronică și pe cea ionică. ε_∞ este permitivitatea care apare la frecvențe $\omega \gg \omega_t$, dar mai mici decît frecvența proprie electronică ω_0 și este determinată de polarizarea electronică, care de la o anumită frecvență ω, rămîne constantă. Din relația de sus rezultă că $\varepsilon(0)$ crește o dată cu creșterea lui ω_l sau cu scăderea lui ω_t. Din determinările experimentale efectuate pe $SrTiO_3$ [8] rezultă o dependență liniară a lui $\frac{1}{\varepsilon}(T)$ și $\omega_t^2(T)$, iar $\varepsilon(0)$ crește la o scădere continuă a frecvenței vibrațiilor transversale. Frecvența transversală ω_t devine instabilă sub temperatura de tranziție din faza fero- în cea paraelectrică și este denumită mod feroelectric. Să considerăm starea feroelectrică formată din unități polarizabile (celule elementare). Dacă celula cuprinde o pereche de ioni cu sarcini egale, dar de semn opus $(+q, -q)$, această unitate este neutră. Dacă sarcinile nu sînt egale $(-q', +q')$ unitatea este „încărcată". În unitățile „neutre" se definește un moment dipolar $\vec{p} = q \cdot \vec{d} = \alpha_e \vec{E}$, unde d — este distanța dintre cele două sarcini, iar α_e este polarizabilitatea electronică $\left(\frac{P}{E_{loc}}\right)$. Între sarcinile $+q$ și $-q$ se exercită o forță de natură coulombiană, iar energia potențială W_p nu mai este simetrică în cîmp, $\vec{E} \neq 0$, după cum rezultă din figura 10.3. În aproximația unui model armonic, forța de interacțiune dintre sarcini, este proporțională cu distanța $-d$, $\vec{F} = -f \cdot \vec{d}$. Proporționalitatea forței cu distanța d poate fi demonstrată plecînd de la deformarea norului electronic al unui atom sub acțiunea unui cîmp electric local. Dacă r este raza norului atomic în absența cîmpului, sub acțiunea cîmpului local raza norului devi-

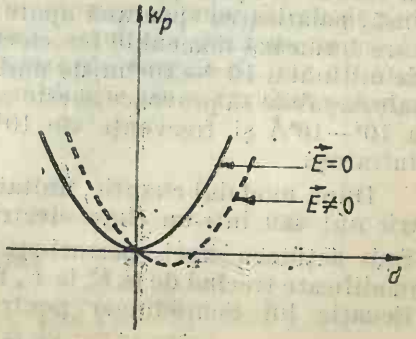


Fig. 10.3

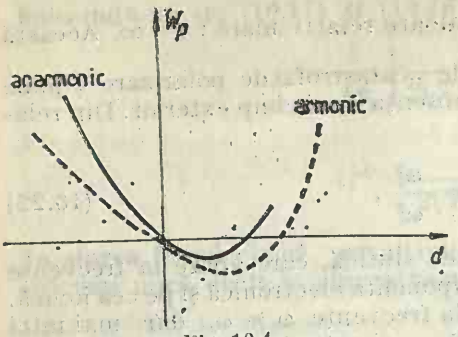


Fig. 10.4

ne $d < r$. Forța de interacțiune dintre nor și nucleu devine

$$\vec{F} = \frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\vec{d} = f\cdot\vec{d}, \tag{10.23}$$

unde f este constanta forței elastice. Energia potențială a acestei unități neutre este de forma

$$W_p = \frac{1}{2} f \cdot d^2 - q\vec{E}\cdot\vec{d}. \tag{10.24}$$

Această energie potențială ar trebui să fie armonică, dar datorită termenilor de ordin superior ai distanței (d) potențialul devine anarmonic (fig. 10.4). Formarea dipolilor electrici se datorește mișcării oscilatorii a ionilor rețelei cristaline. Sarcina $+q$ deplasîndu-se dintr-un punct A în alt punct B, la distanța u, creează perechea de sarcină $(+q)$ și $(-q)$ prin prezența sau absența ei în aceste puncte. Momentul dipolar va fi $p_i = qu_i$ și prin analogie se definește și polarizabilitatea corespunzătoare. Așadar oscilațiile transversale ale ionilor rețelei cristaline provoacă o polarizare, iar interacțiunile dipolilor se opun revenirii ionilor la pozițiile de echilibru. S-ar putea considera că în aceste condiții sistemul care cuprinde totalitatea ionilor poate trece prin două stări de echilibru. Undele transversale din rețeaua cristalină cu două tipuri de atomi determină apariția unei polarizări spontane. După cum rezultă din figura 10.5, în care este reprezentată schematic polarizarea, undele transversale cu λ mare produc o polarizare a rețelei o dată cu deformarea ei. Teoretic starea feroelectrică ar trebui să apară pentru undele transversale cu $\lambda \to \infty$. În realitate însă, polarizarea spontană apare pe grupuri de unități polarizabile, care formează domeniile feroelectrice. Aceste domenii au dimensiuni de ordinul a 10^{-4}—10^{-6}m, de unde ar rezulta pentru undele transversale capabile să provoace aceste polarizări lungimi de undă de ordinul a 10^4—10^6Å și frecvențe de 10^4—$10^{12}s^{-1}$, adică unde din domeniul infraroșu.

După modelul cuantic, unitatea polarizabilă, posedă în cîmp electric nul sau într-un cîmp electric constant, stările energetice $-E_n^0$. Sub acțiunea unei perturbații $(\delta\vec{E})$ nivelurile de energie sînt modificate trecînd de la E_n^0 la E_n fără să aibă loc tranziții între niveluri. Ecuația lui Schrödinger pentru sistemul neperturbat are forma

$$H_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \tag{10.25}$$

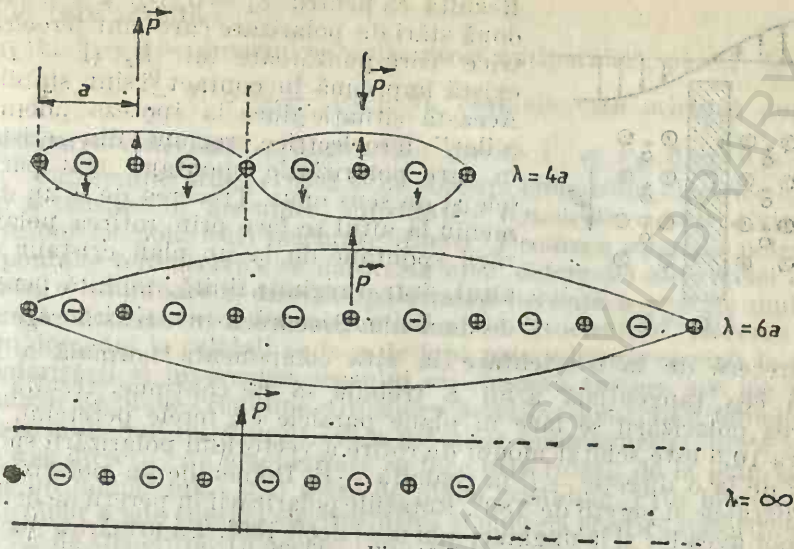


Fig. 10.5

unde ψ_n^0 reprezintă funcția de undă a unității polarizabile în starea n, iar hamiltonianul cuprinde : energia cinetică a atomilor din unitatea considerată, energia potențială în cîmpul electric și energia de interacțiune dintre componentele unității. Dacă funcțiile de undă pentru tot ansamblul de atomi din unitatea polarizabilă sînt simetrice sau antisimetrice, atunci se ajunge la rezultate care arată că momentul dipolar, pe toată unitatea, este nul în absența cîmpului extern. Calculele care folosesc pentru funcția de undă a sistemului o combinație liniară de funcții simetrice (ψ_s) și antisimetrice (ψ_a),

$$\psi = \alpha\psi_s + \beta\psi_a, \tag{10.26}$$

duc la rezultate ce pun în evidență un moment dipolar diferit de zero. Modelul cuantic ajunge la următorul rezultat : dacă un atom din unitatea polarizabilă se află într-o stare de energie E_n, iar alt atom vecin în starea E_k, atunci această combinație are ca rezultat polarizarea unității respective.

10.5. Domenii feroelectrice

Scriem relația (10.17) sub forma

$$D_z|_{E_z=0} = D_{0z} = \pm\sqrt{\frac{a(T_c - T)}{B}}.$$

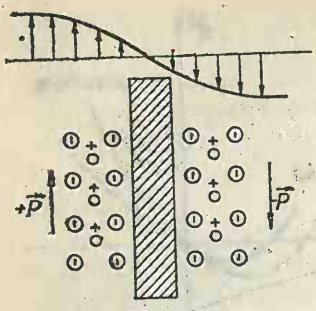


Fig. 10.6

Rezultă că pentru $E_z = 0$, $D_{0z} \neq 0$ și cele două stări de polarizare care sînt feroelectrice corespunzătoare lui $|D_z|$ și $-|D_z|$ există împreună în contact și sînt stabile. Această situație duce la ipoteza „domeniilor" feroelectrice, regiuni din cristal în care polarizările spontane sînt paralele și de sens opus. Trecerea de la un domeniu la altul se face prin rotirea polarizării spontane de la un plan cristalin la altul, într-o regiune finită, numită perete de domeniu. Deoarece în această regiune de trecere de la o orientare la alta componenta normală a lui $\vec{D}$ și cea tangențială a lui $\vec{E}$ trebuie să fie continue, rezultă că rotirea polarizării se face în plane paralele cu fețele peretelui. În figura 10.6 este schițat modul de rotire a vectorului polarizării spontane de la o direcție $+\vec{P}$ la cealaltă $-\vec{P}$. Domeniile au polarizările antiparalele și pereții de 180°. Rotațiile polarizării în pereții de domeniu pot avea loc și la unghiuri mai mici decît 180°. Să urmărim figura 10.7. $\vec{E}_d$, cîmpul depolarizant, este dat de relația (în C.G.S.)

$$\vec{E}_d = 4\pi\,[\vec{P}_1 \sin\varphi - \vec{P}_2 \sin(\theta - \varphi)]^2. \tag{10.27}$$

Dacă $\vec{P}_1 = \vec{P}_2 = \vec{P}_s$ (polarizarea spontană) pentru energia de depolarizare rezultă

$$W_d = 4\pi P_s^2\,[\sin\varphi - \sin(\theta - \varphi)]^2. \tag{10.28}$$

Din condiția de minim $\dfrac{\partial W_d}{\partial \varphi} = 0$, se obține

$$\sin(2\varphi - \theta)(\cos\theta + 1) = 0, \tag{10.29}$$

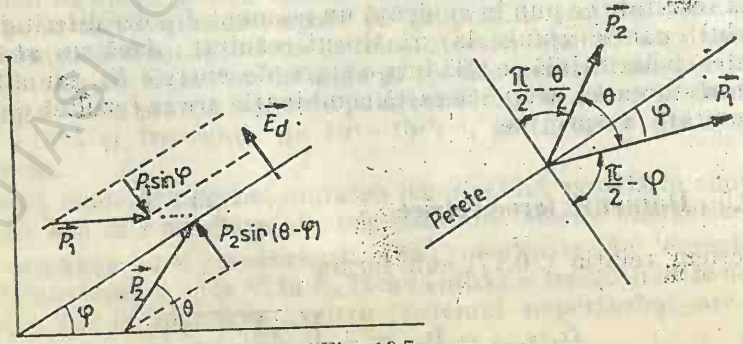


Fig. 10.7

BCU IAȘI

din care rezultă:

1) $\theta = \varphi$ — domenii cu polarizarea antiparalelă, pereți de 180°;

2) $\varphi = \frac{\theta}{2}$ și $\varphi = \frac{1}{2}(\pi + \theta)$, peretele este orientat după bisectoarea exterioară a unghiului dintre $\vec{P}_1$ și $\vec{P}_2$, deci $\theta \neq \pi(45°)$.

Sub temperatura critică și în absența cîmpurilor electrice externe și a tensiunilor mecanice, substanțele feroelectrice sînt divizate în regiuni cu polarizări orientate diferit. Deoarece apariția polarizării spontane feroelectrice se datorește unor deformări ale rețelei cristaline, o schimbare a direcției polarizării necesită o energie mult mai mare decît în cazul feromagneticilor. În feroelectrici, trecerea de la un domeniu la celălalt se face de fapt prin micșorarea pînă la zero a polarizării și inversarea sensului ei. Această trecere are loc pe un număr de plane cristaline. Grosimea pereților domeniilor feroelectrice este mult mai mică decît cea a pereților feromagnetici, unde schimbarea direcției de magnetizare se face prin rotații de la plan la plan pe un număr mult mai mare de plane cristaline. Prin formarea domeniilor scade energia electrostatică și energia elastică datorită defectelor de structură. În același timp apare o creștere a energiei datorită pereților, datorită anizotropiei electrice și datorită proprietăților elastice. Dimensiunile domeniilor și numărul lor rezultă din echilibrul acestor tipuri de energii. Datorită domeniilor feroelectrice, aceste substanțe prezintă fenomenul de histerezis, astfel încît polarizarea feroelectrică rămîne în urma variației cîmpului electric extern. Procesele de polarizare au loc prin deplasări ale pereților de domenii și nu prin rotații ale vectorului polarizării spontane. Din această cauză, se poate ajunge mai ușor la polarizarea de saturație, în cîmpuri relativ slabe și ca urmare a acestui fapt multe substanțe feroelectrice au ciclurile de histerezis rectangulare.

Domeniile feroelectrice pot fi observate prin mai multe procedee. O lamă feroelectrică transparentă, studiată la microscopul polarizant, cu polarizorul și analizorul la extincție, provoacă apariția unor regiuni luminoase, sub forma unor fișii, care reprezintă domeniile feroelectrice cu polarizările antiparalele față de cele întunecate. Acidul clorhidric atacă cu viteze diferite, domeniile cu orientări diferite ale polarizărilor. În cazul sulfatului de triglicină sau a sării Rochelle pentru atacul chimic este folosită chiar apa. Prin metoda pulberilor, analoagă celei de la magnetism, unele particule din suspensii, ca de exemplu, sulful galben în hexan sau oxidul roșu de plumb, se depun preferențial pe suprafața unor domenii. După cum s-a mai spus, pereții de domenii feroelectrice sînt de ordinul constantelor rețelei cristaline, în timp ce la feromagnetici lățimea acestor pereți este de ordinul sutelor de Å. În volumul feroelectricilor se formează

pereți de 180°, iar la suprafață predomină pereții de 90° care despart domenii a căror polarizare fac un unghi drept.

10.6. Substanțe feroelectrice reprezentative

Titanatul de bariu. După Merz [9] polarizarea spontană a titanatului de bariu prezintă trei regiuni caracteristice în funcție de temperatură. Deasupra temperaturii de 120°C, $BaTiO_3$ este paraelectric, cristalizînd în sistemul cubic, simetrie caracteristică acestei faze. Între 120°C și 0°C persistă structura tetragonală, cînd are loc și trecerea din faza paraelectrică în cea feroelectrică. În jurul lui 0°C apare și un fenomen de histerezis a lui $\vec{P}_s$ în funcție de T. La temperaturi sub 0°C pînă la aproximativ —90°C, $BaTiO_3$ se află tot în faza feroelectrică, dar are loc o trecere de la o structură tetragonală la una ortorombică. În jurul temperaturii de —90°C apare un histerezis mai pronunțat și totodată are loc o modificare a structurii de la ortorombică la romboedrică. Tranzițiile sînt de speța întîi și la fiecare tranziție au loc deformări tot mai pronunțate ale rețelei cubice prin alungiri după o diagonală și contracții pe direcții perpendiculare. Și de data aceasta sînt verificate concluziile teoriei feroelectricității precum că simetria cubică nu poate să aibă o polarizare spontană și că apariția unei astfel de polarizări este legată de deformarea acestei rețele, direcțiile polarizării depinzînd de direcțiile de deformare.

În stare pură $BaTiO_3$ este un izolator perfect. În stare impurificată devine semiconductor. Impuritățile din grupa pămînturilor rare de 0,2—0,3% duc la o scădere a rezistivității electrice cu 4—5 ordine de mărime, în timp ce la concentrații mai mari de 0,6%, ρ începe să crească pronunțat. O creștere a lui ρ la $BaTiO_3$ se observă și la temperatura de tranziție de la faza feroelectrică la cea paraelectrică. Scăderea rezistivității electrice (ρ) prin impurificare se datorește apariției electronilor de conducție, care la concentrații de impurități mai mari este însoțită și de o apariție de goluri. Titanatul de bariu impurificat între anumite limite, este folosit la confecționarea de termistori cu coeficient pozitiv de temperatură, de relee de temperatură, debitmetre ș.a.

Sarea Rochelle. Este o sare de sodiu și potasiu a acidului tartric și este feroelectrică între —18°C și 23°C, avînd două temperaturi de tranziție. În faza feroelectrică această substanță cristalizează monoclinic, iar în domeniul de peste 23°C și sub —18°C cristalizează în sistemul ortorombic. Cercetările efectuate asupra structurii au stabilit că polarizarea spontană a sării Rochelle se datorește grupurilor OH, în care protonii pot ocupa două stări energetice diferite. În acest mod apar dipoli antiparaleli care aparțin la două subrețele diferite. Existența acestor subrețele explică o comportare a acestei

substanțe, în afara celor două temperaturi critice, analoagă cu cea a antiferoelectricilor.

Fosfatul monopotasic (KDP). În această substanță fiecare grup PO_4 are ca primi vecini cîte doi protoni. Fiecare legătură de oxigen are un proton, iar dintre cele șase configurații geometrice ale tetraedrului PO_4H_2, două au o stabilitate maximă. Tranziția fosfatului monopotasic din faza paraelectrică în cea feroelectrică este reprezentată în figura 10.8 și este o tranziție de fază de speța a doua însoțită de un salt al lui ε.

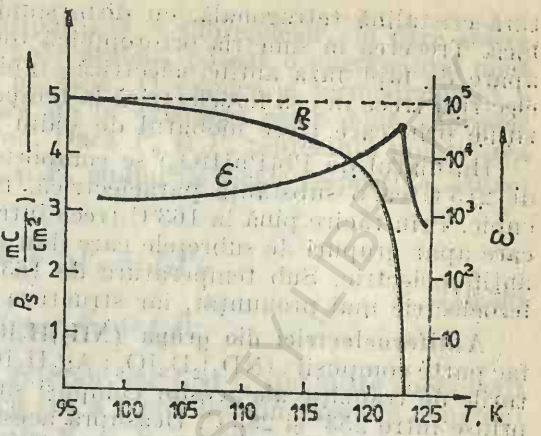


Fig. 10.8

10.7. Substanțe antiferoelectrice

Cristalele antiferoelectrice sînt dielectrici cu o structură formată din subrețele ale căror polarizări spontane sînt antiparalele și egale. În starea paraelectrică cele două subrețele sînt echivalente din punct de vedere cristalografic și dielectric. Dintre substanțele antiferoelectrice amintim:

1) grupa titanatului de bariu;
2) grupa $(NH_4)_2H_3IO_6$;
3) grupa $NH_4H_2PO_4$;
4) grupa WO_3.

Antiferoelectrici din grupa titanatului de bariu. Unele substanțe izomorfe, ca $BaTiO_3$, prezintă la anumite temperaturi tranziții de fază de la o stare paraelectrică la una antiferoelectrică cu stabilități diferite. Zirconatul de Pb($PbZrO_3$) a fost primul dielectric la care s-a observat starea antiferoelectrică. Sub temperatura de 230°C, cristalul are o simetrie ortorombică cu o structură de subrețele și este antiferoelectric. Peste 230°C substanța se prezintă sub formă de cristale cubice, cu o comportare paraelectrică. Tot din grupa titanatului de bariu fac parte: $NaNbO_3$ și $PbHfO_3$. Niobatul de sodiu prezintă trei faze: paraelectrică, feroelectrică și antiferoelectrică. La temperatura de 638°C cristalul trece din simetria cubică cu caracter paraelectric, într-o simetrie cubică distorsionată cu un caracter slab feroelectric. Prin răcire se ajunge la o tranziție de fază netă care are loc la 500°C cînd apare proprietatea antiferoelectrică, cu o struc-

tură cristalină tetragonală, cu distorsiuni spre simetria ortorombică. Trecerea la simetria ortorombică totală are loc la 300°C, cînd apare de fapt faza antiferoelectrică stabilă. Această fază antiferoelectrică trece în cea feroelectrică la temperatura de —210°C. Tranzițiile prin care trece niobatul de sodiu sînt de ordinul întîi.

Hafniatul de $Pb(PbHfO_3)$ se comportă la temperaturi mai mari de 215°C ca o substanță paraelectrică, fiind cristalizat în sistemul cubic. Prin răcire pînă la 163°C trece într-o structură tetragonală în care apar grupuri de subrețele care dau substanței un caracter slab antiferoelectric. Sub temperatura de 163°C apare un caracter antiferoelectric mai pronunțat, iar structura devine de tip ortorombic.

Antiferoelectrici dio grupa $(NH_4)H_3IO_6$. Din această grupă mai fac parte compușii: $(ND_4)_2D_3IO_6$; $Ag_3H_3IO_6$; $Ag_2D_3IO_6$ ș.a. Temperaturile de tranziție ale acestor compuși sînt relativ ridicate, fiind cuprinse între 253° și 285°C. Deasupra acestor temperaturi substanțele au proprietăți paraelectrice și cristalizează majoritatea în sistemul rombic. În starea antiferoelectrică, la temperaturi sub cele arătate mai sus, nu apare histerezisul termic, iar structura cristalină este un amestec de celule trigonale cu deformări în lungul axei principale.

Grupa fosfatului biacid de amoniu. Această grupă mai cuprinde: $NH_4D_2PO_4$; $NH_2H_2AsO_4$; $ND_4D_2AsO_4$ ș.a. Temperaturile de tranziție de la faza paraelectrică la cea antiferoelectrică sînt cuprinse între 145°C și 300°C. În starea paraelectrică aceste substanțe cristalizează în sistemul tetragonal sau cubic. Sub temperatura de tranziție, majoritatea dintre ele prezintă o structură ortorombică, divizată în subrețele ale căror polarizare spontană depinde ca mărime și orientare de gradul de deformare și de direcția după care are loc deformarea celulelor elementare.

Trioxidul de wolfram. Deasupra temperaturii de 900°C acest compus este paraelectric și cristalizează în sistemul tetragonal. Sub temperatura de 900°C trioxidul de wolfram devine antiferoelectric, păstrîndu-și structura tetragonală, care este supusă însă unor tensiuni de deformare în direcția axelor principale de simetrie. Sub temperatura de 685°C, aceste cristale trec în simetria monoclinică, cu o fază pseudoortorombică, rămînînd tot antiferoelectrice.

Prin încălziri și răciri succesive temperaturile de tranziție se modifică, fazele rămînînd aceleași. La temperaturi slab negative WO_3 prezintă și comportări feroelectrice.

10.7.1. Unele considerații asupra fenomenelor din antiferoelectrici

Tranziția de fază în substanțele antiferoelectrice este însoțită de apariția sau dispariția polarizării spontane. Polarizarea spontană

se datorește polarizării antiparalele a subrețelelor, în care starea cu polarizarea considerată, antiparalelă, posedă o energie mai mică decît starea cu orientarea paralelă. O explicație termodinamică a stării antiferoelectrice pleacă de la existența celor două subrețele identice, care se interpătrund. Dacă $\vec{P}_a$ și $\vec{P}_b$ reprezintă polarizarea celor două subrețele, iar $\vec{E}_a$ și $\vec{E}_b$ cîmpurile locale respective, atunci se poate scrie

$$\begin{cases} \vec{E}_a = \vec{E} + f_1\vec{P}_a + f_2\vec{P}_b, \\ \vec{E}_b = \vec{E} + f_1\vec{P}_b + f_2\vec{P}_a, \end{cases} \tag{10.30}$$

unde $\vec{E}$ este cîmpul electric exterior, iar f_1 și f_2 sînt niște coeficienți cu o semnificație analoagă cu cea a factorilor din expresia cîmpului local Lorentz. Cîmpurile locale $\vec{E}_a$ și $\vec{E}_b$ pot fi exprimate prin

$$\vec{E}_a = K\vec{P}_a; \quad \vec{E}_b = K\vec{P}_b, \tag{10.31}$$

unde K depinde de polarizabilitatea atomică α_a prin relația

$$K = \frac{1}{N\alpha_a}. \tag{10.32}$$

Relațiile (10.30) devin

$$\begin{cases} K\vec{P}_a = \vec{E} + f_1\vec{P}_a + f_2\vec{P}_b, \\ K\vec{P}_b = \vec{E} + f_1\vec{P}_b + f_2\vec{P}_a. \end{cases} \tag{10.33}$$

Pentru $\vec{E} = 0$, rezultă

$$\begin{cases} (f_1 - K)\vec{P}_a + f_2\vec{P}_b = 0, \\ f_2\vec{P}_a + (f_1 - K)\vec{P}_b = 0. \end{cases} \tag{10.34}$$

Acest sistem de ecuații are rădăcini diferite de zero, numai dacă determinantul coeficienților este nul. Din această condiție rezultă

$$K = f_1 \pm f_2 \tag{10.35}$$

Adunînd termen cu termen ecuațiile (10.33), obținem

$$(\vec{P}_a + \vec{P}_b)(K - f_1 - f_2) = 2\vec{E}$$

Pentru polarizabilitatea atomică, definită prin

$$\alpha_a = \frac{P_a + P_b}{E},$$

rezultă

$$\alpha_a = \frac{2}{K - f_1 - f_2}. \tag{10.36}$$

Pentru $K = f_1 + f_2$, din (10.36) α_a tinde la infinit, de unde rezultă o stare feroelectrică cu o polarizare spontană măsurabilă macroscopic. Pentru $K = f_1 + f_2$, din (10.33) rezultă

$$\begin{cases} f_2 \vec{P}_a = \vec{E} + f_2 \vec{P}_b, \\ f_2 \vec{P}_b = \vec{E} + f_2 \vec{P}_a \end{cases}$$

și, prin scădere, se obține $\vec{P}_a = \vec{P}_b$. Această situație definește o stare feroelectrică. Pentru $K = f_1 - f_2$, tot din (10.33) rezultă $\vec{P}_a = -\vec{P}_b$. Subrețelele au o polarizare spontană antiparalelă, caracteristică stării antiferoelectrice.

Prin creșterea temperaturii, crește și mișcarea termică atomică sau moleculară și în acest mod orientarea dipolilor electrici este distrusă. La temperaturi $T < T_c$, polarizarea spontană a subrețelelor este diferită de zero, $\vec{P}_a \neq 0$ și substanța prezintă comportări feroelectrice sau antiferoelectrice, pentru ca la $T > T_c$, $\vec{P}_a = 0$ și substanța este paraelectrică.

Sub acțiunea unui cîmp electric exterior, polarizarea cristalului crește și temperatura de tranziție din starea feroelectrică la cea paraelectrică crește și ea. Cîmpul electric exterior determină o micșorare a temperaturii de tranziție din faza antiferoelectrică în cea feroelectrică. De asemenea, temperatura de tranziție din faza antiferoelectrică în cea paraelectrică scade prin aplicarea unui cîmp electric exterior de intensitate medie. Cîmpul la care are loc tranziția antiferoelectrică sau fero-paraelectrică se numește cîmp critic — E_{cr}. Mărimea cîmpului critic depinde de diferența dintre temperaturile la care se găsește cristalul și temperatura critică. Tranziția de la faza antifero — la cea feroelectrică în prezența unui cîmp electric extern este de ordinul întîi și are loc cu o degajare de căldură.

Temperatura de tranziție din faza antiferoelectrică în cea feroelectrică și apoi în cea paraelectrică este influențată de creșterea presiunii. T_c crește cu creșterea presiunii, deoarece crește și polarizarea spontană a subrețelelor antiferoelectricului sau cea a feroelectricului.

BIBLIOGRAFIE

1. Valasek, J., „Phys. Rev.", **17**, 475, 1921.
2. Burfoot, J.C., *Ferroelectrics*, Van Nostrand, New York, 1957.
3. Bunget I., Popescu, M., *Fizica dielectricilor solizi*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1978.
4. Blinc, R., *Ferroelectricity*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968.
5. Nicula, Al., Puskas, F., *Dielectrici și feroelectrici*, Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
6. Landau, L., Lifșit, E., *Electrodinamica mediilor continue*, Ed. Tehnică, București, 1958.
7. Devonshire, A.F., „Phil. Mag.", **40**, 1040, 1949; **42**, 1065, 1951.
8. Mitsui, T., Westphal, W.B., „Phys. Rev.", **124**, 1354, 1961.
9. Merz, W.J., „Phys. Rev.", **76**, 1221, 1949.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 11

SUBSTANȚE SEMICONDUCTOARE

11.1. Introducere

Semiconductorii sînt substanțe a căror rezistivitate ρ variază de la $10^{-2}\ \Omega \cdot cm$ la $10^{-9}\ \Omega \cdot cm$. Aceste substanțe pot exista în stare cristalină sau amorfă. Conductivitatea electrică a semiconductorilor depinde de temperatură și de concentrația impurităților. Cristalele semiconductoare pure sînt izolatori perfecți la zero absolut. Prin creșterea temperaturii electronii din banda de valență trec în banda de conducție. Datorită acestui proces de excitare termică apare o conducție intrinsecă la care contribuie în mod egal electronii din banda de conducție și golurile din banda de valență. Golul este o cvasiparticulă liberă, care intră în fenomenul de conducție, în semiconductorii puri concentrația golurilor fiind egală cu cea a electronilor.

Prin impurificarea semiconductorilor cu elemente din coloana a V-a sau a III-a a tabelului periodic se ajunge la situația cînd concentrația golurilor este diferită de cea a electronilor. Conductivitatea electrică a acestor semiconductori, denumiți semiconductori extrinseci sau cu impurități, crește mult.

Dacă se adaugă o impuritate pentavalentă (As, Sb) atomii de Sb sau As pot lua locul atomilor din rețeaua gazdă și astfel apar electroni liberi. Astfel de semiconductori se numesc semiconductori extrinseci de tip *n*. Atomii de Sb sau As formează o impuritate donoare.

Prin introducerea unui atom trivalent, cum ar fi borul (B), acesta poate substitui un atom al semiconductorului avînd un electron de valență mai puțin, deci apare un gol, care poate fi ocupat de un alt electron care lasă în urma sa un alt gol și astfel apare o conducție prin goluri. Acest semiconductor este extrinsec de tip *p*, în care predomină o conducție prin goluri. Atomii impurităților trivalente se numesc acceptori. Rezistența electrică a semiconductorilor cu impurități este mică. Dacă concentrația impurităților donoare și acceptoare este egală, avem semiconductorii compensați, care au o

rezistență electrică foarte mare. Introducerea de impurități se numește dopare.

Pentru substanțele semiconductoare cristaline s-ar putea face următoarea clasificare [1]:

1) semiconductorii intrinseci, care cuprind puține substanțe; din această grupă fac parte: diamantul, germaniul și siliciul; toate au aceeași structură cristalină, de tipul diamantului;

2) semiconductorii extrinseci, din care fac parte Se și Si cu impuritățile: P, Sb, Al, B, As, Ga, In ș.a.;

3) semiconductorii de tipul $A^{III}B^{V}$, cum ar fi compușii: InSb, InAs, GaP, GaAs, InP ș.a.;

4) semiconductorii de tipul $A^{II}B^{VI}$, ca de exemplu ZnS, CdS, ZnTe, CdTe, CdSe etc.;

5) semiconductorii de tipul $A^{V}B^{VI}$, cum ar fi: Bi_2Te_3, Sb_2Te ș.a.;

6) semiconductorii oxidici, cum ar fi: Cu_2O, NiO, ZnO, TiO_2 ș.a.;

7) semiconductorii organici, cuprinzînd substanțe organice ca: naftalen, antracen, compuși organici, ftalocianine ș.a.;

8) semiconductorii necristalini (amorfi), cum ar fi: Ge, Si, Te în stare amorfă, GeS ș.a. [2,3].

11.2. Conductivitatea electrică a semiconductorilor intrinseci

La zero absolut un cristal de Ge sau Si este un izolator perfect, în care banda de valență este total ocupată, iar cea de conducție total liberă. La creșterea temperaturii electronii din banda de valență trec în banda de conducție și cristalul respectiv devine conductor (fig. 11.1). Deoarece la conductibilitatea electrică contribuie golurile din banda de valență și electronii din banda de conducție, vom avea

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_g\mu_g),$$

unde n_e și n_g sînt concentrațiile electronilor și golurilor, iar μ_e (μ_n) și μ_g (μ_p) — mobilitatea electronilor și golurilor. Mobilitatea repre-

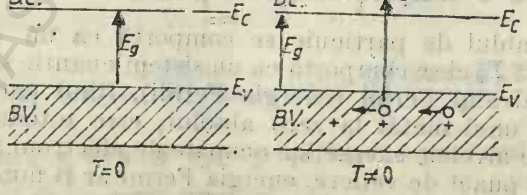


Fig. 11.1

zintă viteza medie a particulei în cîmpul electric unitate ($\mu = v/\mathcal{E}$). Pentru a cunoaște valoarea lui σ trebuie determinate concentrațiile n_e și n_g, precum și mobilitățile μ_e și μ_g. Pentru concentrația electronilor în banda de conducție se folosește relația

$$n_e = \int_0^\infty (\text{densitatea de stări}) (\text{probabilitatea de ocupare}) \, dE. \tag{11.1}$$

Se presupune că în banda de conducție electronii se comportă ca și cum ar fi liberi și neglijind contribuția spinului pentru densitatea de stări vom avea

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \tag{11.2}$$

Probabilitatea de ocupare, adică funcția de distribuție Fermi-Dirac este

$$f_e = \frac{1}{e^{\frac{E_g - E_F}{k_B T}} + 1}, \tag{11.3}$$

unde E_i reprezintă energia limitei inferioare a benzii de conducție iar E_F energia Fermi. Pentru n_e relativ mic în cazul unui gaz electronic nedegenerat, $E_i - E_F > K_B T$, distribuția Fermi-Dirac poate fi înlocuită cu distribuția Boltzmann (coada distribuției Fermi-Dirac),

$$f_e \approx e^{\frac{E_F - E_i}{K_B T}}. \tag{11.4}$$

Sistemele care pot fi descrise prin funcția de distribuție Boltzmann, adică prin statistica clasică, se numesc sisteme nedegenerate, în timp ce sistemele descrise prin funcția de distribuție Fermi-Dirac sau Bose-Einstein sînt sistemele cuantice sau degenerate.

Se definește o temperatură de degenerare $T_d = \frac{E_F}{K_B}$. Pentru $T > T_d$ ansamblul de particule se comportă ca un sistem clasic iar pentru $T < T_d$ el se comportă ca un sistem cuantic sau degenerat. Amintim că nivelul Fermi (energia Fermi), fiind energia maximă a electronilor unui metal la zero absolut, este totodată limita de separare dintre nivelele energetice ocupate de electroni și cele rămase libere. Din alt punct de vedere, energia Fermi ar fi numeric egală cu energia cheltuită pentru a crește cu o unitate numărul de electroni a sistemului la zero absolut. Nivelul Fermi este egal la zero absolut

cu potențialul chimic $-\mu$. La $T \neq 0$, $\mu \neq E_F$. Pentru n_e din relația (11.1) rezultă

$$n_e = \int_{E_g}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_i - E_g)^{1/2} e^{\frac{E_F - E_i}{K_B T}} dE, \qquad (11.5)$$

de unde se obține

$$n_e = 2\left(\frac{2\pi m_e K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot e^{\frac{E_F - E_g}{K_B T}} \qquad (11.6)$$

sau

$$n = n_0^- e^{\frac{E_F - E_g}{K_B T}}, \text{ unde } n_0^- = 2\left(\frac{2\pi m_e K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \qquad (11.7)$$

Deoarece un gol înseamnă lipsa unui electron, pentru funcția de distribuție a golurilor vom avea

$$f_g \approx 1 - f_e \approx e^{\frac{E_i - E_F}{K_B T}}, \qquad (11.8)$$

iar densitatea de stări energetice, pentru cazul golurilor, este dată de relația

$$g_g = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_g}{\hbar^2}\right)^{3/2}(-E_i)^{1/2}. \qquad (11.9)$$

Pentru numărul golurilor pe unitatea de volum, în banda de valență, rezultă

$$n_g = \int_{-\infty}^{0} g_g \cdot f_g \, dE = \int_{-\infty}^{0} \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_g}{\hbar^2}\right)^{3/2}(-E_i)^{1/2} e^{\frac{E_i - E_F}{K_B T}} dE, \qquad (11.10)$$

de unde se obține

$$n_g = 2\left(\frac{2\pi m_g K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_F}{K_B T}} \qquad (11.11)$$

sau

$$n_g = n_0^+ e^{-\frac{E_F}{K_B T}}, \text{ unde } n_0^+ = 2\left(\frac{2\pi m_g K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \qquad (11.11a)$$

Dacă notăm: $n_e = n$ și $n_g = p$ și facem produsul $n \cdot p$, rezultă

$$n \cdot p = 4\left(\frac{2\pi K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}(m_e m_g)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{K_B T}}, \qquad (11.12)$$

de unde rezultă că într-un semiconductor intrinsec produsul concentrațiilor electronilor și golurilor, pentru o temperatură dată, este o mărime constantă. Această lege este analoagă cu legea acțiunii maselor. Dacă se consideră $m_g = m_e = m$, atunci la 300 K, pentru siliciu $-np = 4{,}6 \cdot 10^{19}$ cm^{-6}, iar pentru germaniu $np = 3{,}6 \cdot 10^{27}$ cm^{-6}.

Deoarece într-un semiconductor intrinsec se poate considera că avem concentrații egale de electroni și goluri, se poate scrie

$$(m_e)^{3/2}\, e^{\frac{E_F - E_g}{K_B T}} = (m_g)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_F}{K_B T}},$$

de unde rezultă

$$e^{\frac{2E_F}{K_B T}} = \left(\frac{m_g}{m_e}\right)^{3/2} \cdot e^{\frac{E_g}{K_B T}}$$

și

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} K_B T \ln \frac{m_g}{m_e}. \qquad (11.13)$$

La zero absolut

$$E_F = \frac{E_g}{2}. \qquad (11.14)$$

Într-un semiconductor intrinsec nivelul Fermi se află, la zero absolut, la mijlocul benzii interzise, în ipoteza că $m_e \approx m_g$. La temperaturi diferite de zero absolut nivelul Fermi se va găsi mai sus de jumătatea benzii interzise sau mai jos, după cum m_g^* este mai mare sau mai mic decît m_e^*.

În ipoteza că $n \approx p$, conductivitatea electrică este dată de relația;

$$\sigma = 2e \left(\frac{2\pi K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot (m_e \cdot \tfrac{1}{4} m_g)^{3/4} \cdot e^{-\frac{E_g}{K_B T}} \cdot (\mu_e + \mu_g). \qquad (11.15)$$

Deoarece $\sigma = n e \mu = \frac{n \cdot e^2}{m} \tau$, unde τ este timpul de relaxare, vom avea

$$\mu_e = \frac{e}{m_e} \tau e\,; \quad \mu_g = \frac{e}{m_g} \tau_g. \qquad (11.16)$$

Mărimea lui μ depinde de împrăștierea electronilor pe rețea (ciocnirea electron-fonon). La temperaturi joase intervenția fononilor poate fi neglijată, iar mobilitatea depinde în acest caz de prezența impurităților.

Seitz [4] a stabilit o relație pentru μ la Ge și Si luînd în considerație numai interacțiunea electron-ionul rețelei

$$\mu = A \frac{\theta_D^2}{m^{\frac{5}{2}} \cdot T^{3/2}}; \qquad (11.17)$$

A este o constantă care depinde de tipul de rețea și de natura ionilor, iar θ_D este temperatura Debye $\left(\theta_D = \frac{\hbar\omega_0}{K_B}\right)$. Dăm în tabelul 11.1 valorile lui μ_e și μ_g în $\frac{cm^2}{V \cdot s}$ la cîteva substanțe.

Tabelul 11.1

Substanța	μ_e	μ_g	Substanța	μ_e	μ_g
Si	1300	500	PbTe	1620	750
Ge	4500	3500	PbSe	1000	930
InAs	33300	460	GaSb	4000	1400
InSb	77700	750	Cu	35	—

Mobilitatea μ crește cu scăderea temperaturii, astfel la PbTe la 0 K, $\mu_e = 2 \cdot 10^6$ cm^2/V.s.

Pentru banda interzisă E_g la $T = 300$ K, se dau cîteva valori în

Tabelul 11.2

Substanța	E_g(eV)	Substanța	E_g(eV)
Si	1,17	PbS	0,34
InSb	0,23	PbTe	0,3
GaAs	1,43	CdSe	1,74
TiO_2	3,03	ZnO	3,2

11.3. Conductivitatea electrică a semiconductorilor extrinseci

Impuritățile sau defectele de structură modifică simțitor proprietățile electrice ale semiconductorilor cristalini. De exemplu, un atom de B adăugat la un număr de 10 atomi de Si, provoacă o creștere a lui σ de 10^3 ori.

Prin introducerea unei impurități pentavalente, As, P sau Sb, apare un electron suplimentar. În fenomenul de conducție electrică purtătorii de sarcină electrică majoritari sînt electronii. Acest gen

de impurități se numesc donori, iar semiconductorul este de tipul n. Atomii elementelor trivalente, B, Al, Ga, In ș.a., nu pot satisface cele patru valențe ale atomilor de Ge sau Si, iar legătura incompletă joacă rol de gol. Electronii care ocupă aceste goluri lasă în urmă alte goluri și astfel are loc o conducție prin goluri, de tipul p. Acest tip de impurități se numesc acceptori.

Înainte de a calcula concentrația donorilor și acceptorilor, vom stabili o expresie pentru energia de ionizare a acestora.
Condiția de cuantificare Bohr

$$\oint p \cdot dr = nh,$$

devine

$$2\pi mvr = n \cdot h.$$

Energia totală a electronilor este $E = E_c + E_p$, adică,

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

Deoarece forța electrostatică este egală cu forța centripetă, avem

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}.$$

Deci

$$E = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

sau

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}.$$

Deoarece

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2},$$

rezultă

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}. \qquad (11.18)$$

Aceasta reprezintă energia de ionizare a impurităților (donoare sau acceptoare) (tabelul 11.3).

Tabelul 11.3

Impuritate	E_n în Si(eV)	E_n în Ge(eV)
P	0,045	0,012
As	0,049	0,0127
Sb	0,039	0,0096
Al	0,057	0,0102
Ga	0,065	0,0108
B	0,045	0 0104

Pentru a determina concentrația impurităților ionizate, la o temperatură dată T, notăm convențional nivelele energetice ale donorilor și acceptorilor ca în figura 11.2, unde E_1 reprezintă nivelul energetic fundamental al atomilor acceptori, iar E_2 cel al atomilor donori. E_g este lărgimea benzii interzise. Notăm cu n_d și n_a concentrația atomilor donori și acceptori; n_d^0 și n_a^0 reprezintă concentrația acestor atomi neutri, iar n_d^+ și n_a^- concentrația ionilor respectivi. Probabilitatea de ocupare a unei stări energetice de către acești ioni este dată de funcția Fermi-Dirac

$$n_d^+ = \frac{n_d}{1+e^{-\frac{(E_2-E_F)}{K_BT}}}; \quad n_a^- = \frac{n_a}{1+e^{\frac{E_1-E_F}{K_BT}}}. \tag{11.19}$$

La echilibrul termic, sistemul trebuie să fie neutru din punct de vedere al sarcinilor electrice, deci

$$p + n_d^+ = n + n_a^-, \tag{11.20}$$

unde n și p reprezintă concentrația electronilor și golurilor. Din relațiile (11.7) și (11.11a) avem

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_e K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot e^{\frac{E_F-E_g}{K_BT}} = n_0^- e^{\frac{E_F-E_g}{K_BT}},$$

$$p = 2\left(\frac{2\pi m_g K_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot e^{\frac{-E_F}{K_BT}} = n_0^+ e^{\frac{-E_F}{K_BT}}.$$

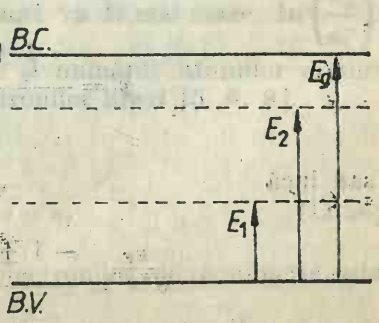


Fig. 11.2

Ecuația de echilibru devine

$$n_0^+ \cdot e^{-\frac{E_F}{K_BT}} + \frac{n_d}{1 + e^{-\frac{(E_2 - E_F)}{K_BT}}} = n_0^- \cdot e^{\frac{E_F - E_g}{K_BT}} \cdot e^{\frac{n_a}{1 + e^{\frac{E_1 - E_F}{K_BT}}}}. \quad (11.20a)$$

Vom discuta cele trei cazuri care se întîlnesc în practică.

A. Dacă lipsesc atomii acceptori, $n_a = 0$, concentrația donorilor este practic suficient de mare pentru a reduce mult concentrația golurilor prin neutralizare, de unde rezultă că și $p \to 0$, și în acest caz ecuația de echilibru devine

$$\frac{n_d}{1 + e^{-\frac{(E_2 - E_F)}{K_BT}}} = n_0^- \cdot e^{\frac{E_F - E_g}{K_BT}}. \quad (11.21)$$

Se face notația $x = e^{\frac{E_F}{K_BT}}$ și rezultă

$$n_0^- \cdot x^2 \cdot e^{\frac{-(E_g + E_2)}{K_BT}} + n_0^- x \cdot e^{-\frac{E_g}{K_BT}} - n_d = 0 \quad (11.22)$$

și se obține

$$x = \frac{-n_0^- \cdot e^{-\frac{E_g}{K_BT}} \pm \sqrt{(n_0^-)^2 \cdot e^{\frac{-2E_g}{K_BT}} + 4 n_0^- n_d \cdot e^{\frac{-(E_g + E_2)}{K_BT}}}}{2 \cdot n_0^- \cdot e^{\frac{-(E_g + E_2)}{K_BT}}}.$$

sau

$$x = \frac{-n_0^- \cdot e^{-\frac{E_g}{K_BT}} \pm n_0^- \cdot e^{-\frac{E_g}{K_BT}} \sqrt{1 + 4 \frac{n_d}{n_0^-} e^{\frac{-E_2 + E_g}{K_BT}}}}{2 \cdot n_0^- \cdot e^{\frac{-(E_g + E_2)}{K_BT}}},$$

$$x = \frac{-1 \pm \left[1 + 4 \frac{n_d}{n_0^-} e^{-\frac{(E_2 - E_g)}{K_BT}}\right]^{1/2}}{2 \cdot e^{-\frac{E_2}{K_BT}}}$$

sau încă

$$e^{\frac{E_F}{K_BT}} = \frac{-1 \pm \left[1 + 4 \frac{n_d}{n_0^-} e^{\frac{E_g - E_2}{K_BT}}\right]^{1/2}}{2 \cdot e^{-\frac{E_2}{K_BT}}}. \quad (11.23)$$

Există cîteva cazuri limită:

1. Temperaturi mari și concentrații mici ale atomilor donori, adică

$$4\frac{n_d}{n_0^-}e^{\frac{E_g-E_2}{K_BT}} \ll 1.$$

În acest caz se aplică relația

$$\sqrt{1+\varepsilon} \approx 1+\frac{\varepsilon}{2}$$

și rezultă:

$$e^{\frac{E_F}{K_BT}} = \frac{-1+2\frac{n_d}{n_0^-}\cdot e^{\frac{E_g-E_2}{K_BT}}}{2\cdot e^{\frac{-E_2}{K_BT}}}$$

sau

$$e^{\frac{E_F}{K_BT}} = \frac{n_d}{n_0^-}e^{\frac{E_g}{K_BT}}, \qquad (11.24)$$

de unde rezultă

$$E_F = E_g + K_BT \ln\frac{n_d}{n_0^-}. \qquad (11.25)$$

Această relație ne dă valoarea nivelului Fermi — poziția lui — față de energia benzii interzise E_g, într-un semiconductor extrinsec cu o concentrație de atomi acceptori neglijabilă. Nivelul Fermi va depăși banda interzisă cu atît mai mult cu cît temperatura va fi mai ridicată și cu cît concentrația atomilor donori va fi mai mare, $\ln\left(\frac{n_d}{n_0^-}\right)$. Dar cu cît crește temperatura, crește și numărul atomilor donori ionizați, adică crește concentrația electronilor liberi [5, 6, 9].

Din relația (11.24) rezultă

$$n_d = n_0^- e^{\frac{E_F-E_g}{K_BT}} = n, \qquad (11.26)$$

deci la temperaturi ridicate numărul electronilor de conducție este egal cu numărul atomilor donori $n = n_d$.

2. Temperaturi mici și o concentrație mare a atomilor donori.

În acest caz, $4\left(\frac{n_d}{n_0^-}\right) e^{\frac{E_g-E_2}{K_BT}} \gg 1$, iar din (11.23), rezultă

$$e^{\frac{E_F}{K_BT}} = \left(\frac{n_d}{n_0^-}\right)^{1/2} \cdot e^{\frac{E_g+E_2}{2K_BT}}.$$

Deoarece $n = n_0^- \cdot e^{\frac{E_F-E_g}{K_BT}}$, înmulțim expresia de sus cu $n_0^- \cdot e^{-\frac{E_g}{K_BT}}$ și se obține

$$n_0^- \cdot e^{\frac{E_F-E_g}{K_BT}} = (n_0^- \cdot n_d)^{1/2} \cdot e^{\frac{E_2-E_g}{2K_BT}} = n.$$

Dar $E_2 - E_g = E_D$, unde E_D reprezintă energia de ionizare a atomilor donori și avem

$$n = (n_d)^{1/2} \cdot (n_0^-)^{1/2} \cdot e^{\frac{E_D}{2K_BT}}. \qquad (11.27)$$

La temperaturi coborîte deci, concentrația electronilor liberi este mai mică, $n = \sqrt{n_d}$.

Revenim la relația

$$e^{\frac{E_F}{K_BT}} = \left(\frac{n_d}{n_0^-}\right)^{1/2} \cdot e^{\frac{E_g+E_2}{2K_BT}},$$

de unde rezultă

$$E_F = \frac{E_g + E_2}{2} + \frac{K_BT}{2} \ln\left(\frac{n_d}{n_0^-}\right). \qquad (11.28)$$

Deci poziția nivelului Fermi depinde de temperatura semiconductorului, apropiindu-se mult de banda de conducție la temperaturi diferite de zero absolut și la concentrații mari ale atomilor donori. La $T = 0$ K, $E_F = \frac{E_g + E_2}{2}$. Deoarece limita superioară a benzii interzise coincide cu limita inferioară a benzii de conducție se poate scrie $E_F = \frac{E_c + E_2}{2}$, E_2 fiind starea energetică fundamentală, care depinde de natura impurității donoare. În semiconductorii cu impurități donoare, purtătorii de sarcină sînt electronii, iar nivelul Fermi este situat între baza benzii de conducție și nivelul energetic al impurității. Aceștia sînt semiconductorii de tipul n.

În acest gen de semiconductori, de menționat este faptul că la o anumită temperatură — care constituie o temperatură de tranziție — impuritățile fiind total ionizate, concentrația electronilor rămîne constantă, concentrația golurilor începe să crească, iar nivelul Fermi se apropie de mijlocul benzii interzise. La temperatura

de tranziție concentrația electronilor devine egală cu cea a golurilor ($n = p$), iar semiconductorul respectiv trece din extrinsec în intrinsec. Pentru o anumită valoare a concentrației n_d, temperatura de tranziție la starea intrinsecă este cu atît mai mare cu cît lărgimea benzii interzise este mai mare, iar pentru un semiconductor dat temperatura de tranziție la starea intrinsecă este cu atît mai mare cu cît concentrația impurităților donoare este mai mare.

Conductivitatea electrică este dată de relația $\sigma = e \cdot n \cdot \mu_e$. La temperaturi ridicate — chiar la temperatura normală de lucru și concentrații mici ale impurităților donoare — vom avea

$$\sigma = e \cdot n_0^- \mu_e e^{-\frac{E_F - E_g}{k_B T}}. \qquad (11.29)$$

La concentrații mari și la temperaturi coborîte, rezultă

$$\sigma = e \cdot (n_0^-)^{1/2} (n_d)^{1/2} \cdot \mu_e \cdot e^{-\frac{E_D}{2K_B T}}. \qquad (11.30)$$

B. În cel de al doilea caz concentrația donorilor fiind neglijabilă ($n_d = 0$) și concentrația electronilor este mult micșorată de către golurile acceptorilor. Ecuația de echilibru va cuprinde numai termenii n_a și n_0^+. Procedîndu-se ca mai sus, se ajunge la expresia concentrației de goluri în cele două cazuri limită. Semiconductorii cu impurități acceptoare prezintă o conductibilitate electrică prin goluri și constituie semiconductorii de tip p.

C. Cel de al treilea caz se referă la semiconductorii care cuprind impurități donoare și acceptoare.

Dacă $n_d = n_a$, avem o stare de semiconductor compensat, în această stare foarte instabilă nivelul Fermi este situat aproape de mijlocul benzii interzise.

Pe măsură ce concentrația unui tip de impuritate crește în detrimentul celeilalte impurități, la temperatura de zero absolut, nivelul Fermi se confundă cu nivelul energetic fundamental al impurității majoritare. Purtătorii de sarcină majoritari sînt acei purtători a căror concentrație este superioară concentrației purtătorilor din starea intrinsecă, iar dacă concentrația purtătorilor de sarcină este inferioară celor din starea intrinsecă aceștia sînt purtători minoritari.

Prin variația concentrației donorilor sau acceptorilor se modifică simțitor concentrația electronilor liberi sau a golurilor libere. O dată cu creșterea temperaturii, semiconductorul cu cele două tipuri de impuritate tinde să capete caracterul unui semiconductor intrinsec, la temperaturi cu atît mai coborîte cu cît diferența dintre concentrațiile celor două impurități este mai mică. Dacă concentrațiile celor două tipuri de impurități diferă mult, atunci semiconductorul se comportă ca și cum ar conține un singur tip de impuritate.

Un semiconductor care conține o impuritate în concentrație mare adică este puternic dopat, se găsește într-o stare energetică

degenerată. În acest caz concentrația purtătorilor de sarcină liberi nu mai depinde de temperatură, iar nivelul Fermi se află în interiorul unei benzi de energie permisă. Concentrația impurității la care nivelul Fermi se confundă cu E_c — energia limitei inferioare a benzii de conducție — se numește concentrație critică. Această concentrație critică depinde de energia de ionizare a impurității și de masa efectivă a purtătorilor de sarcină electrică.

11.4. Stări localizate

Defectele de structură cristalină, precum vacanțele, atomii interstițiali, atomii impurităților și dislocațiile constituie perturbații ale cîmpului rețelei cristaline, care sînt localizate pe porțiuni mici. Aceste perturbații locale ale cîmpului cristalin determină apariția unor stări de energie permise în banda de energie nepermisă din această regiune.

Dacă într-un cristal apare o perturbație suficient de intensă, atunci unul din nivelurile din bandă permisă se scindează în subniveluri care, prin deplasarea lor într-un sens sau celălalt, trec în banda interzisă. Funcția de undă a electronului, în zona perturbată (locală) fiind diferită de zero, se poate considera că și electronul este localizat în această zonă și suportă pe lîngă influența potențialului periodic al rețelei și pe cea a stării localizate.

Cristalul poate conține mai multe zone perturbate. Dacă numărul zonelor perturbate crește, funcțiile de undă electronice ale stărilor energetice localizate se suprapun și datorită interacțiunilor de schimb, în interiorul benzii interzise apare o bandă de energie permisă. Prezența impurităților provoacă de cele mai multe ori formarea de benzi permise în interiorul celor interzise. Din acest punct de vedere cristalele reale fiind finite, prezintă o imperfecțiune datorită suprafețelor care le delimitează. Să considerăm un șir de atomi semiinfinit al cărui capăt este în punctul $x = 0$. Pentru $x < 0$ (stînga) potențialul are valoarea $V_{(x)} = V_0$, iar pentru $x > 0$ (dreapta), vom avea potențialul $V_{(x+a)} = V_{(x)}$. Soluția ecuației lui Schrödinger, care descrie mișcarea electronului în lungul șirului ($x < 0$ și $x > 0$) este funcția Bloch cunoscută, cu unele particularități ale valorilor vectorului de undă $\vec{K}$. Pentru electronul care se mișcă într-un șir infinit, vectorul de undă este o mărime reală. La mișcarea în sens invers a electronului ($x < 0$) această condiție nu mai este îndeplinită și pentru $\vec{K}$ se poate scrie

$$\vec{K} = \vec{K}_1 + i\vec{K}_2. \tag{11.31}$$

Dacă $\vec{K}_2 = 0$, electronul care se deplasează în șirul cristalin infinit ($x > 0$) prezintă un spectru energetic discontinuu, situat într-o

bandă de energie permisă. Valorile $\vec{K}_2 \neq 0$ corespund mișcării electronului într-un șir de atomi finit, iar nivelurile energetice corespunzătoare se găsesc într-o bandă interzisă.

Funcțiile de undă ale electronilor ce străbat suprafața care delimitează cristalul descresc exponențial pe ambele părți ale suprafeței. Stările energetice ale electronului localizat în acest strat superficial se numesc stări de suprafață sau niveluri de suprafață sau încă niveluri Tamm [11]. Grosimea acestui strat superficial în interiorul cristalului este de ordinul lui K_2^{-1}. Numărul stărilor de suprafață dintr-un cristal este de $10^{15} - 10^{16}$ cm^{-2}.

Stările de suprafață captînd sarcini fac să apară o sarcină electrică de suprafață. Sarcina captată la suprafață duce la o modificare a potențialului suprafeței în raport cu volumul cristalului.

De asemenea, stările de suprafață captînd sarcini duc la o modificare a concentrației purtătorilor într-un strat de la suprafață. Stratul de suprafață în care concentrația purtătorilor mobili scade foarte mult încît poate fi neglijată față de concentrația purtătorilor din volumul cristalului se numește strat de epuizare (sărăcire). Stratul de suprafață în care concentrația purtătorilor este importantă, iar tipul de purtători nu este același cu tipul de purtători din volumul cristalului se numește strat de inversiune (inversie). La un semiconductor, datorită stratului de inversie apare o joncțiune $p-n$. Dacă la suprafața cristalului, concentrația purtătorilor este mai mare decît în volumul cristalului, stratul se numește strat de acumulare.

11.5. Contactul metal-semiconductor

În fenomenele de contact a două substanțe diferite, în emisia termoelectronică și în efectul fotoelectric extern, intervine o mărime numită lucrul de ieșire termodinamic (la echilibru) sau lucrul de extracție — Φ. Această mărime se definește ca energia necesară pentru a scoate în vid ($\vec{\mathcal{E}} = 0$) un electron care în substanța respectivă are o energie egală cu energia Fermi. Această definiție are un sens fizic real în cazul metalelor, dar se poate folosi și la semiconductori unde energia Fermi se află într-o bandă nepermisă, căci E_F depinde de concentrația electronilor și de temperatură.

O altă mărime care intervine în efectul fotoelectric extern și în emisia termoelectronică, a semiconductorilor în special, este lucrul de ieșire exterior sau afinitatea electronică — Φ_0. Afinitatea electronică reprezintă energia necesară pentru a trece un electron de la marginea inferioară a benzii de conducție (E_c), în vid ($\vec{\mathcal{E}} = 0$). Tranzițiile pentru aceste două mărimi sînt date schematic în figura 11.3.

Dacă două corpuri diferite sînt puse în contact direct, atunci electronii vor trece de la corpul cu energia Fermi mai mare, deci cu lucru de ieșire mai mic, în corpul cu energia Fermi mai mică și cu

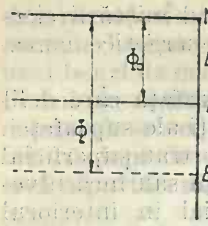


Fig. 11.3

lucrul de ieșire mai mare. În cazul contactului direct metal-semiconductor, pentru $\Phi_{met} > \Phi_{sem}$ electronii vor trece din semiconductor în metal pînă cînd nivelurile Fermi în cele două corpuri coincid. Metalul devine încărcat negativ, iar semiconductorul rămîne pozitiv. Trecerea are loc pînă se stabilește echilibrul termodinamic, cînd apare un cîmp electric ce se opune acestor treceri și un potențial cunoscut sub numele de potențial de contact — φ_c. Potențialul de contact φ_c este egal cu diferența dintre lucrul de ieșire a metalului și semiconductorului $e\varphi_c = \Phi_m - \Phi_s$.

Regiunea din semiconductor mai săracă în electroni prezintă o rezistență electrică mai mare decît restul semiconductorului și formează stratul de baraj sau stratul de inversie. Acest strat de baraj se întinde practic numai în semiconductor și va fi cu atît mai adînc cu cît semiconductorul este mai slab dopat. Datorită sarcinilor spațiale, în vecinătatea suprafeței de contact nivelurile energetice devin curbate.

Pentru a determina potențialul în lungul stratului de baraj și grosimea acestui strat, folosim ecuația lui Poisson pentru o direcție x, perpendiculară la suprafața semiconductorului

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi N_e}{\varepsilon}, \tag{11.32}$$

unde N_e este concentrația electronilor. Din (11.32) rezultă

$$\varphi_{(x)} = \frac{4\pi N_e}{\varepsilon}\frac{x^2}{2} + AX + B. \tag{11.33}$$

Dacă λ_0 este grosimea stratului de baraj, la limită vom avea

$$x = 0, \quad \varphi(0) = 0$$

$$x = \lambda_0, \quad \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=\lambda_0} = 0,$$

de unde rezultă $B = 0$ și $A = -\frac{4\pi N_e}{\varepsilon}\lambda_0$.

Ecuația (11.33) devine

$$\varphi(x) = \frac{4\pi N_e}{\varepsilon}\frac{x^2}{2} - \frac{4\pi N_e}{\varepsilon}\lambda_0 x. \tag{11.34}$$

Pentru $x = \lambda_0$, din (11.34) rezultă

$$\varphi(\lambda_0) = -\frac{2\pi N_e}{\varepsilon}\lambda_0^2, \tag{11.35}$$

semnul minus indică valorile lui x în interiorul semiconductorului; $\varphi(\lambda_0)$ se numește potențial de difuzie $-\varphi_D$.

Din (11.35) se obține (neținînd seama de semnul minus)

$$\lambda_0 = \left(\frac{\varepsilon\varphi_D}{2\pi N_e}\right)^{1/2}. \tag{11.36}$$

Mărimea lui λ_0 depinde de natura metalului cu care vine în contact semiconductorul, de temperatura contactului și a corpurilor în contact și de concentrația impurităților donoare din semiconductor. De exemplu, la Ge pentru $\varepsilon = 14$, $N_e = 10^{14}$ cm^{-3} și $\varphi_D = 0{,}72$ V se obține $\lambda_0 = 10^{-4}$ cm.

Intensitatea cîmpului electric în stratul de baraj este dată de relația

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=\lambda_0} = \mathcal{E}_0 = \frac{4\pi N_e}{\varepsilon}\lambda_0.$$

Introducîndu-se valoarea lui λ_0 în relația de mai sus, rezultă

$$\mathcal{E}_0 = \left(\frac{8\pi N_e \varphi_D}{\varepsilon}\right)^{1/2}. \tag{11.37}$$

Dacă se aplică contactului metal-semiconductor o tensiune exterioară continuă U, relația (11.34) devine

$$\varphi(x) = \frac{4\pi N_e}{\varepsilon}\frac{x^2}{2} - \frac{4\pi N_e}{\varepsilon}\lambda_0 x \pm U. \tag{11.38}$$

Dacă se aplică o diferență de potențial U cu (+) pe metal spunem că avem o polarizare directă a contactului. În acest caz lățimea stratului de baraj se micșorează, iar intensitatea curentului prin contact crește. În cazul cînd diferența de potențial se aplică cu (−) pe metal avem polarizare inversă a contactului și ca urmare lățimea stratului de baraj crește, iar intensitatea curentului, i, scade [8].

Diagrama energetică a unui contact metal-semiconductor de tip n ($\Phi_m > \Phi_s$) este dată în figura 11.4. În figura 11.4, a este reprezentat cazul polarizării directe, iar în 11.4.b, cazul polarizării inverse a contactului. Relația dintre curentul ce trece prin stratul de baraj și tensiunea aplicată din exterior constituie caracteristica curent-tensiune a contactului. În cazul polarizării directe caracteristica curent-tensiune se deduce printr-o teorie simplă, care folosește feno-

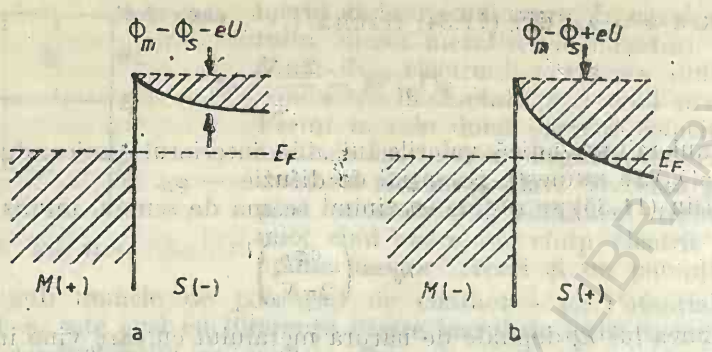


Fig. 11.4

menul de emisie termoelectronică și care se numește teoria diodei. Curentul total ce străbate stratul de baraj este

$$i = i_1 + i_2;$$

i_1 reprezintă curentul metal-semiconductor pentru care electronii au o energie $\frac{1}{2} m v_x^2 \geqslant e\varphi_D$, iar i_2 curentul semiconductor-metal și electronii au o energie cinetică $\frac{1}{2} m v_x^2 \geqslant e\varphi_D \pm eU$. Folosindu-ne de expresia curentului termoelectronic Richardson-Dushman, vom avea

$$\begin{cases} i_1 = \dfrac{4\pi m e K_B^2}{\hbar^3} T^2 \exp\left[-\dfrac{e\varphi_D}{K_B T}\right], \\ i_2 = \dfrac{4\pi m e K_B^2}{\hbar^3} T^2 \exp\left[-\dfrac{e(\varphi_D \pm U)}{K_B T}\right], \end{cases}$$

de unde rezultă

$$i = i_1 + i_2 = \frac{4\pi m e K_B^2}{\hbar^3} T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi_D}{K_B T}\right)\left[1 + \exp\left(\mp \frac{eU}{K_B T}\right)\right]. \tag{11.39}$$

Caracteristica $i = f(U)$ fiind asimetrică (fig. 11.5) este specifică fenomenului de redresare.

În polarizarea inversă sau directă, curentul care străbate stratul de baraj se datorește cîmpului electric $\mathcal{E}(x)$ și gradientului de concentrație a electronilor $\left(\frac{dn}{dx}\right)$. Fiind vorba de un fenomen de

difuzie, pentru densitatea de curent putem scrie

$$i = i_0 \frac{1 - \exp\left[-\frac{e\varphi(x)}{K_B T}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{e(\varphi(x) \pm U)}{K_B T}\right]}. \tag{11.40}$$

În polarizarea inversă,

$$i = i_0 \left[1 - \exp\left(\frac{e\varphi(x)}{K_B T}\right)\right], \tag{11.41}$$

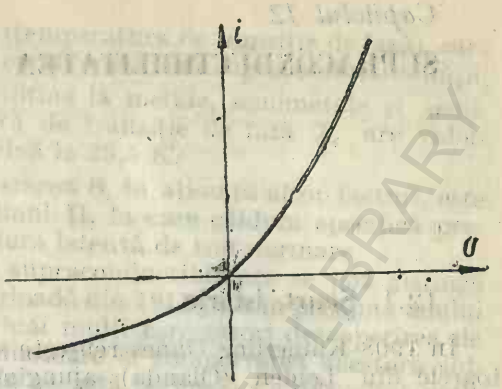


Fig. 11.5

iar în polarizarea directă

$$-i = i_0 \frac{\exp\left[\frac{e\varphi(x)}{K_B T}\right] - 1}{1 - \exp\left[-\frac{e(\varphi(x) - U)}{K_B T}\right]}. \tag{11.42}$$

Curentul variază exponențial cu tensiunea exterioară aplicată, iar caracteristica curent-tensiune fiind asimetrică apare și în acest caz fenomenul de redresare. Contactul dintre un metal și un semiconductor de tip *n* are un caracter redresor, dacă $\Phi_m > \Phi_s$, iar în cazul unui metal și a unui semiconductor de tip *p* redresarea apare pentru $\Phi_m < \Phi_s$. Pentru cele două cazuri, dacă $\Phi_m < \Phi_s$ și $\Phi_m > \Phi_s$, contactele respective au un caracter ohmic.

BIBLIOGRAFIE

1. Kircev, P. S., *Fizica semiconductorilor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
2. Wolf, H. P., *Semiconductors*, J. Wiley, London, 1971.
3. Rusu, Gh. I., *Semiconductori organici*, Ed. Tehnică, București, 1982.
4. Seeger, K., *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Wien, New-York, 1973.
5. Pop, I., Crișan, M., *Fizica corpului solid și a semiconductorilor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
6. Rusu, Gh. I., *Semiconductori și aplicații*, Universitatea „Al. I. Cuza" Iași, 1976.
7. Dima, I., Licea, I., *Fenomene fotoelectrice în semiconductori și aplicații*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1980.
8. Sandu, D. D., *Electronica fizică*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1973.
9. Blakemore, J. S., *Semiconductor Statistics*, Academic Press, New York, 1962.
10. Dolocan, V., *Fizica joncțiunilor cu semiconductoare*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1982.

SUPRACONDUCTIBILITATEA

12.1. Scurt istoric

În 1908 Kamerling Onnes reușește să lichefieze heliul, în laboratoarele din Leiden (Olanda) ajungînd astfel la o temperatură de 4 K, cea mai joasă temperatură care se poate obține numai prin lichefierea gazelor. Una dintre primele probleme studiate de către K. Onnes a fost modul cum se comportă rezistența electrică a unor metale la temperatura heliului lichid.

Măsurînd rezistența electrică a unui eșantion de Hg, a constatat că la 4,15 K, la un curent de numai cîțiva mA, tensiunea la capetele eșantionului scade brusc la zero. Acest fenomen a fost interpretat ca o anulare bruscă a rezistenței electrice a acestui eșantion. Din măsurătorile efectuate a rezultat că la temperatura de 273,15 K eșantionul de Hg respectiv are o rezistență electrică de 173 Ω, pentru ca la 4,15 K rezistența electrică să devină de aproximativ o sută de mii de ori mai mică. La început s-a atribuit această scădere a rezistenței electrice impurităților din Hg. Măsurătorile pe probe de aceleași dimensiuni, dar minuțios purificate, au dat aceleași rezultate [1, 2].

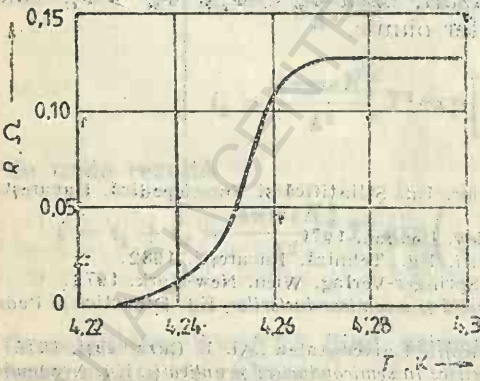


Fig. 12.1

Variația rezistenței electrice cu temperatura pentru eșantionul de Hg cu care s-a lucrat este dată după K. Onnes [3] în figura 12.1. Măsurătorile pe probe din alte metale au stabilit că la plumb rezistența electrică devine practic neglijabilă la $T_c = 7{,}18$ K, la vanadiu la $T_c = 5{,}3$ K, iar la niobiu la $T_c = 9{,}46$ K.

După obținerea acestor rezultate, în 1913, K. Onnes [4] denumește acest fenomen „extraordinar" — supraconductibilitate. Temperatura la care apare această transformare de fază de la starea normală (N) a metalului sau a aliajului la starea de supraconductor

(S) este temperatura critică T_c (temperatura de tranziție de fază), care reprezintă una dintre mărimile caracteristice ale supraconductibilității.

Supraconductibilitatea se obține la metale, semimetale și semiconductori. Temperatura critică de tranziție de fază T_c are valori cuprinse în intervalul 0,01 K până la 23,5 K.

Trecerea de la starea N la starea S, în absența altor factori, este o transformare de fază de ordinul II, la care căldura specifică prezintă un salt și nu apare o căldură latentă de transformare.

În studiul fenomenului de supraconductibilitate se pot distinge trei mari perioade. În prima perioadă din 1911 până în preajma anului 1930 s-a urmărit de către cei mai mulți cercetători descoperirea de noi și noi substanțe supraconductoare și comportarea acestora sub acțiunea unor factori externi. În această perioadă s-a dezvoltat mult tehnica obținerii temperaturilor joase.

La lichefierea heliului, gazul cel mai greu de lichefiat, s-au utilizat trei procedee : 1) expansiunea Joule-Thomson a heliului comprimat și răcit în prealabil cu hidrogenul lichid ; 2) expansiunea izentropică, în mașini adecvate, a heliului comprimat ; 3) expansiunea adiabatică ireversibilă a unei părți din heliul comprimat, cealaltă parte fiind evacuată. K. Onnes a folosit răcirea prealabilă cu hidrogen lichid. Prin evaporare în vid a $^4_2$He lichid se poate ajunge până la 0,7 K. Sub 1 K se poate ajunge prin metode care folosesc demagnetizarea nucleară a $^3_2$He (10^{-6} K).

Între anii 1930 și 1950 — cea de a doua perioadă — au apărut primele teorii ale supraconductibilității, cu caracter mai mult fenomenologic, care au încercat să explice apariția acelei temperaturi critice, T_c, și comportarea în diferite condiții a supraconductorilor masivi, ideali sub acțiunea unor factori. Modelul lui Landau și cel a lui Gorter-Casimir au încercat să explice principalele proprietăți termodinamice și electromagnetice în regim static ale esantioanelor supraconductoare ideale. Modelele lui Pippard și a lui Ginzburg și Landau explică existența stărilor intermediare, fenomenul de nucleație, propagarea fazei supraconductoare și proprietățile magnetice ale probelor mici supraconductoare. Aceste modele stabilesc niște relații dintre mărimile caracteristice ale supraconductorilor pe întreg volumul probei (modele nelocale). Modelul celor două „fluide", al lui Gorter-Casimir, dă sugestia unei stări ordonate în ansamblul electronilor liberi — idee care va fi reluată mai tîrziu.

După anul 1950 intrăm în cea de a treia perioadă de studiu a fenomenelor de supraconductibilitate. În această perioadă apar teoriile microscopice ale supraconductibilității dintre care cea care a ajuns la cele mai interesante rezultate este teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). Cu toate acestea în explicarea fenomenului de supraconductibilitate sînt încă multe goluri. Nu sînt cunoscute toate procesele care iau parte la tranziția de fază N—S și de ce unele

elemente nu pot deveni supraconductoare, iar altele, cum ar fi unele metale alcaline, necesită condiții extreme: temperaturi foarte coborîte și presiuni foarte mari. De asemenea, nu sînt cunoscute procesele electronice de la suprafața de contact dintre supraconductori și metale sau dielectrici. Tot în această perioadă se insistă tot mai mult asupra posibilităților de aplicații în tehnică a supraconductorilor.

12.2. Mărimile caracteristice și proprietățile fundamentale ale supraconductorilor

12.2.1. Temperatura critică

Temperatura critică T_c este temperatura la care are loc trecerea din faza normală (starea normală) N în faza supraconductoare S a substanței respective. Această temperatură critică diferă ca valoare de la substanță la substanță și depinde de compoziția chimică și de structura cristalină. La elementele pure T_c are o valoare mai mică decît la aliajele corespunzătoare. Dintre metalele pure cea mai ridicată T_c o are Niobiul (9,3 K). Valoarea lui T_c depinde și de stările cristaline polimorfe: α — La are T_c de 4,8 K, iar β — La are T_c de 5,85 K. Dintre aliaje Nb_3 Ge are T_c cea mai ridicată, 23,2 K. La metalele pure tranziția N—S are loc într-un interval foarte îngust de temperatură. La Ga pur acest interval este de 10^{-5} K, în timp ce la Ga impurificat sau deformat structural, tranziția N — S are loc într-un interval de 0,04 — 0,05 K. În figura 12.2 se dă modul cum variază rezistivitatea electrică cu temperatura la o probă de Sn pur și Sn impurificat. Unele elemente devin supraconductoare la presiuni relativ mari: Ba trece în fază S la $T_c = 5$ K și la $p_c = 150$ kbar, iar la Cs, $T_c = 1{,}5$ K și $p_c = 110$ kbar. Curios este faptul că unele metale, foarte bune conducătoare de electricitate, cum ar fi: Cu, Ag și Au (Cu la temperaturi coborîte are $\rho = 10^{-11}$ Ω. m) nu au putut fi aduse în stare supraconductoare la temperaturile coborîte realizate pînă acum. De aici rezultă că mecanismul conductibilității este cu totul diferit de cel al supraconductibilității.

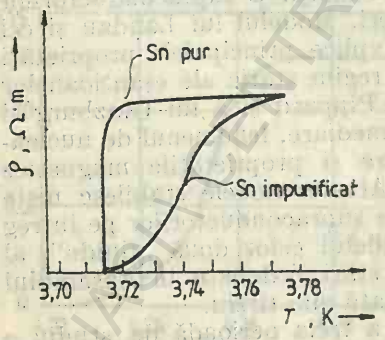


Fig. 12.2

12.2.2. Curenți persistenți

Prin trecerea din starea (faza) N în faza S a unui metal sau a unui aliaj, rezistivitatea electrică devine de ordinul 10^{-27} Ω.m, deci practic este zero, deoarece există o limită de sensibilitate a aparaturii de măsură. Pentru a ne da seama în ce măsură intervine rezistența electrică a unui supraconductor, să considerăm un inel supraconductor, în care se induce un curent electric de inducție, cu un cîmp magnetic variabil în timp, care străbate suprafața limitată de inelul metalic. Dacă inelul considerat ar opune o rezistență ohmică măsurabilă, iar circuitul ar avea o inductanță L, atunci intensitatea curentului ar trebui să scadă în timp după o lege de forma

$$i(t) = i(0) \exp\left[-\frac{R}{L} \cdot t\right]. \tag{12.1}$$

Observațiile făcute au dus la concluzia că practic intensitatea curentului rămîne constantă mult timp. Intensitatea curentului $i(t)$ se poate determina din mărimea cuplului de forțe exercitat de către inelul supraconductor asupra altui inel supraconductor, concentric cu primul. Prin acest procedeu se pot măsura rezistențe mult mai mici decît cele obținute prin metode potențiometrice. Acest procedeu a fost folosit de către K. Onnes și W. Tuyn [5] și P. Grassman [6]. Cele mai des citate în literatură sînt determinările lui Collins (1958), care au fost publicate mai tîrziu și care a urmărit intensitatea curentului indus într-un inel supraconductor de Pb la $T < T_c$, timp de doi ani și jumătate și n-a observat nici o scădere a curentului respectiv. Collins a atribuit circuitului din Pb supraconductor, cu care a lucrat, o rezistivitate electrică mai mică de 10^{-23} Ω.m. Pentru supraconductorii tubulari Quinn și Ittner găsesc pentru ρ o valoare de ordinul 10^{-25} Ω. m. File și Mills [7] au măsurat, printr-o metodă de rezonanță magnetică nucleară, cîmpurile curenților electrici induși în solenoizi de Nb și Zr supraconductori și au ajuns la concluzia că acești curenți pot dura mai mult de 10^5 ani.

12.2.3. Cîmpul magnetic critic

În 1913, K. Onnes [4] constată că la trecerea unui curent continuu printr-un supraconductor, la o anumită intensitate a curentului, are loc tranziția de la faza S la faza N, deși $T < T_c$. Trei ani mai tîrziu, Silsbee a arătat că această tranziție de fază S—N, la $T < T_c$, se datorește cîmpului magnetic creat de către curentul din supraconductor. Tranziția are loc la o anumită valoare a cîmpului magnetic, denumită valoare critică $\vec{H}_c$ și care reprezintă valoarea minimă a cîmpului magnetic extern care distruge faza S, deși ne găsim la $T < T_c$.

Mărimea cîmpului critic $\vec{H}_c$ nu depinde de volumul probei, dar depinde de natura substanței și de temperatură. Dependența de temperatură, $\vec{H}_c(T)$, este dată de relația

$$\vec{H}_c = \vec{H}_0\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right), \qquad (12.2)$$

unde $\vec{H}_0 = \vec{H}_c$ ($T = 0$ K). Cu mărimile reduse $t = \frac{T}{T_c}$ și $h(t) = \frac{H_c(T)}{H_0}$, relația (12.2) devine

$$h(t) \approx 1 - t^2. \qquad (12.2, a)$$

Deoarece la $T = T_c$ are loc trecerea de la faza N la faza S, în absența oricărui cîmp, atunci la T_c, $\vec{H}_c(T_c) = 0$. Dependența cîmpului critic $\vec{H}_c$ de T este prezentată în figura 12.3. Curbele din figura 12.3 sînt niște curbe de graniță între domeniile de existență a fazelor N și S. Mărimea lui $\vec{H}_c(0)$ depinde de natura substanței. La W, $\vec{H}_c(0)$ este de $1 \cdot 10^{-4}$ T, la Cd, $\vec{H}_c(0)$ este $2 \cdot 10^{-3}$ T, iar la Nb are valoarea de $1{,}95 \cdot 10^{-3}$ T.

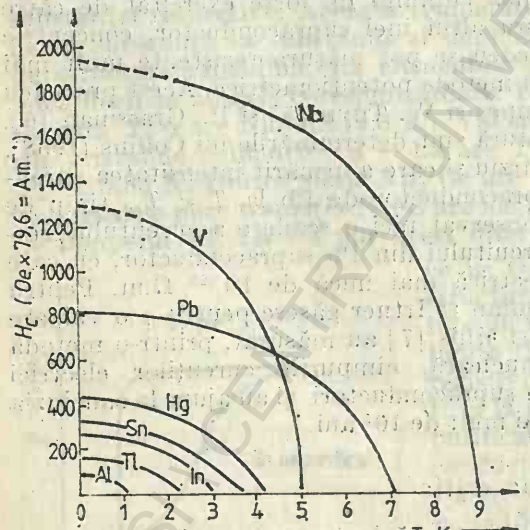


Fig. 12.3

Mărimea cîmpului critic $\vec{H}_c$ depinde și de direcția cîmpului extern aplicat față de orientarea probei. La probele cilindrice, lungi, cînd cîmpul exterior acționează în lungul probei, tranziția din faza S în faza N are loc brusc pentru $\vec{H}_{ext} = \vec{H}_c (T < T_c)$. Dacă $\vec{H}_{ext}$ acționează după o direcție normală la probă, atunci tranziția are loc lent, începînd cu $\vec{H}_{ext} = \frac{1}{2}\vec{H}_c$ și definitivîndu-se la $\vec{H}_{ext} = \vec{H}_c$. În intervalul $\frac{1}{2}\vec{H}_c < \vec{H}_{ext} < \vec{H}_c$, supraconductorul se află într-o stare intermediară, nestabilă din punct de vedere termodinamic.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

În cazul unui elipsoid, cu una dintre axele principale paralelă cu direcția cîmpului exterior, cîmpul magnetic la ecuatorul elipsoidului devine egal cu cel critic, dacă este îndeplinită condiția

$$\vec{H}_c(T) = \frac{\vec{H}_{ext}}{1-\eta}, \qquad (12.3)$$

unde η este coeficientul de demagnetizare. La sferă $\eta = \frac{1}{3}$ și după (12.3) rezultă $\vec{H}_{ext} = \frac{2}{3}\vec{H}_c(T)$. Rezultă că în aceste situații unele regiuni din proba respectivă se vor găsi sub acțiunea unui cîmp $\vec{H}_{ext} < \vec{H}_c$ și vom avea faza S, în timp ce în alte regiuni va acționa un cîmp $\vec{H}_{ext} \geqslant \vec{H}_c$ și vom avea faza N.

La probele cilindrice lungi ($l \gg d$), $\eta = 0$, pentru $\vec{H}_{ext}$ în lungul cilindrului și $\eta = \frac{1}{2}$ pentru H_{ext} perpendicular pe lungimea cilindrului.

La un elipsoid de revoluție cu excentricitatea $e = \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^{1/2}$, unde a este semiaxa mică, iar b semiaxa mare, coeficientul este dat de relația

$$\eta = \left(\frac{1}{e^2} - 1\right)\left(\frac{1}{2e}\lg\frac{1+e}{1-e} - 1\right); \quad \begin{cases} \neq 0 \\ < 1 \end{cases} \qquad (12.4)$$

Pentru aceste probe, în cele două cazuri, conform cu relația (12.3) rezultă $\vec{H}_{ext}(\parallel) = \vec{H}_c(T)$ și $\vec{H}_{ext}(\perp) = \frac{1}{2}\vec{H}_c(T)$.

În figura 12.4 sînt date valorile lui $\vec{H}_c(0\ \text{K})$, în scara logaritmică, în funcție de temperatura de tranziție — T_c, pentru o serie de supraconductori masivi.

În sistemul CGS, $\vec{H}_c = B_{c\,ext}$, iar în SI. $\vec{H}_c = \frac{\vec{B}_{c\,ext}}{\mu_0}$.

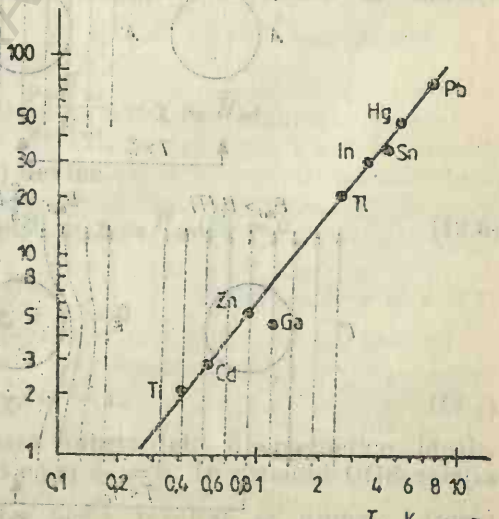


Fig. 12.4

12.2.4. Efectul Meissner-Ochsenfeld. Supraconductori de tipul I și II

În 1933, W. Meissner și R. Ochsenfeld [8] au stabilit pe cale experimentală că metalele și aliajele în stare supraconductoare ($T \leqslant T_c$) sub acțiunea unui cîmp magnetic exterior crescător, la o anumită valoare $\vec{B}_c$ — cîmp critic — fluxul magnetic este expulzat total din volumul probei, substanța devenind diamagnetică ($\vec{B}_s = 0$, $\mu_s = 0$). Efectul Meissner-Ochsenfeld, cum a fost denumit acest fenomen, poate fi total (complet) sau parțial.

Supraconductorii care la $T \leqslant T_c$ devin brusc diamagnetici la un cîmp $\vec{B}_c$ se numesc supraconductori de tipul I (speța I) și prezintă un efect Meissner-Ochsenfeld total, deși în realitate fluxul magnetic mai străbate încă un strat subțire, superficial din supraconductor. Deoarece $\vec{B}_c$ este în acest caz relativ mic, acești supraconductori sînt calificați ca supraconductori slabi sau „ideali". Din această categorie fac parte metalele pure, cu excepția niobiului și unele aliaje. Starea de diamagnet ideal a supraconductorului se mai numește „fază Meissner".

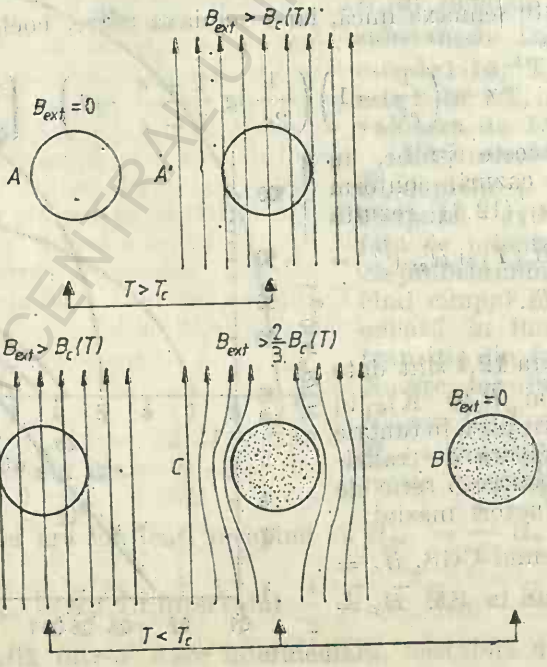


Fig. 12.5

Acest fenomen, pentru un supraconductor sferic de tipul I, este prezentat schematic în figura 12.5. În figura 12.6 este prezentat același fenomen în cazul unui inel metalic. În cazul sferei supraconductoare, în regiunea ecuatorială liniile de cîmp devin mai dense, iar $\vec{B}_{ext} > \vec{B}_c$.

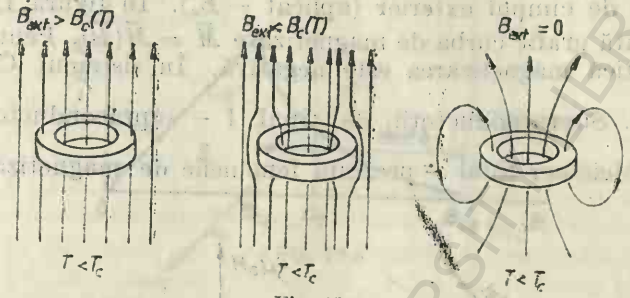


Fig. 12.6

Dacă ne referim la comportarea magnetică a probelor, care trec din faza N în faza S, de tipul I, avem

$$\vec{B}_{int} = \mu_0 \vec{H}_{int} + \frac{\vec{M}}{V}, \tag{12.5}$$

unde $\frac{\vec{M}}{V}$ reprezintă momentul magnetic electronic al unității de volum. Dar, se poate scrie

$$\frac{\vec{M}}{V} = \frac{\vec{M}}{V} \cdot \frac{\mu_0 \vec{H}_{int}}{\mu_0 H_{int}} = \chi \mu_0 \vec{H}_{int}$$

și pentru faza S, relația (12.5) devine

$$\vec{B}_{int}(S) = \mu_0 \vec{H}_{int}(S) + \chi_s \mu_0 \vec{H}_{int}(S) = 0, \tag{12.6}$$

de unde rezultă

$$\chi_s + 1 = 0$$

sau

$$\chi_s = -1. \tag{12.7}$$

Acest rezultat caracterizează substanțele diamagnetice ideale. Deoarece : $\mu_s = 1 + \chi_s$, rezultă că și $\mu_s = 0$. În sistemul CGS relația (12.7) devine $\chi_s = -\frac{1}{4\pi}$. La acest rezultat se ajunge folosind

relațiile : $B = \mu_0 H = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\vec{\chi})H$. În faza S, $\vec{B}_{int}(S) = 0$ deci și $1 + 4\pi\chi_s = 0$.

Comportarea magnetică a supraconductorilor de tipul I este reprezentată grafic în figura 12.7, a și 12.7, b. În figura 12.7,a este reprezentată inducția magnetică $\vec{B}$ în interiorul supraconductorului în funcție de cîmpul exterior (aplicat $= \vec{B}_a$). În figura 12.7,b este reprezentată grafic curba de magnetizare $\vec{M} = \vec{M}(\vec{B})$. Pentru starea diamagnetică magnetizarea este negativă. În sistemul CGS avem $\vec{M} = \frac{\vec{H}}{4\pi}$. Supraconductorii de tipul I — supraconductorii ideali, cu efect Meissner total — prezintă fenomene de magnetizare reversibilă.

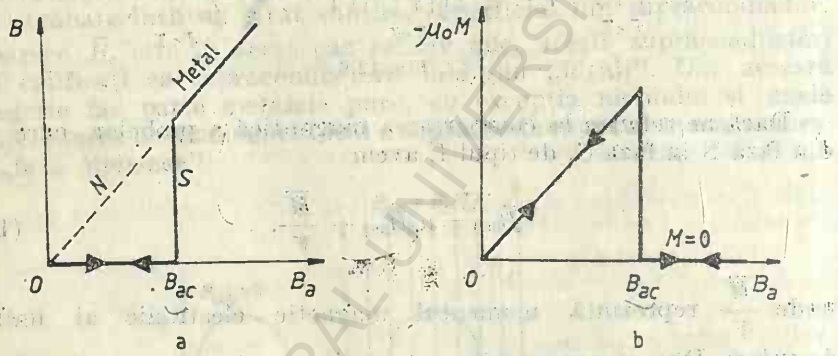


Fig. 12.7

La alte substanțe supraconductoare, în cîmpuri magnetice crescătoare, la $T \leqslant T_c$, expulzarea fluxului magnetic din volumul supraconductorului începe la o valoare a cîmpului magnetic exterior $\vec{H}_{c1} < \vec{H}_c$ și se definitivează la cîmpul $\vec{H}_{c2} > \vec{H}_c$. În intervalul de valori $\vec{B}_{c1} < \vec{B}_{ext} < \vec{B}_{c2}$, acești supraconductori se găsesc în „stare mixtă" sau „fază Șubnikov". Acești supraconductori sînt de tipul II sau de speța a II-a.

În faza mixtă supraconductorii amintiți nu sînt diamagnetici ideali. Liniile de flux magnetic au formă elicoidală și se spune că „faza mixtă" este o „stare de vîrtejuri" în care regiunile cu faza S alternează cu cele din faza N. Supraconductorii de tipul II prezintă un efect Meissner parțial și din această grupă fac parte: aliajele, compușii metalici și unele metale impurificate. Figura 12.8 prezintă curba de magnetizare pentru acest tip de supraconductori. Supraconductorii de tipul II — supraconductori reali, prezintă un feno-

men de histerezis, ilustrat în figura 12,9, a, b, deoarece reversibilitatea în procesele de magnetizare nu este perfectă. Acest tip de supraconductori prezintă interes practic, fiindcă rămîn în faza S în cîm-

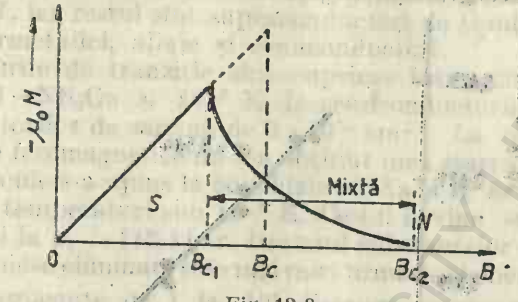


Fig. 12.8

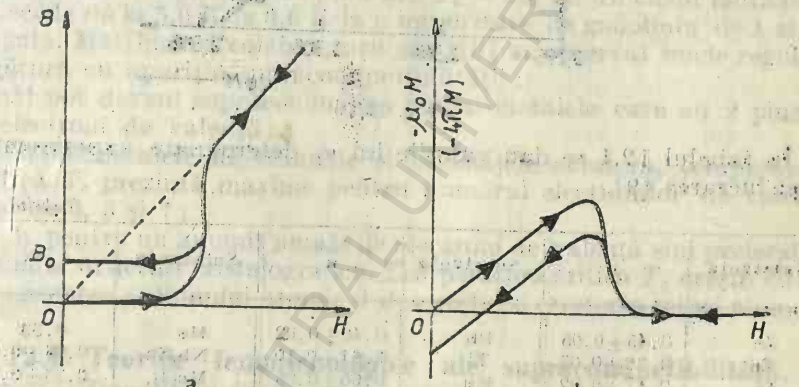


Fig. 12.9

puri magnetice cu inducții de ordinul zecilor de tesla (T) și oferă astfel multe proprietăți electromagnetice care pot fi modificate după necesitate.

12.2.5. Efectul izotopic

Rezultatele experimentale au pus în evidență o dependență a temperaturii critice T_c, de masa izotopică a elementelor aduse în stare supraconductoare $T_c^{\alpha} M = \text{const}$, pentru $0 < \alpha < 1$.

Primele observații teoretice în acest sens au fost făcute de către E. Maxwell [8], iar primele determinări experimentale au fost efectuate de către Reynolds și colaboratorii săi [9] pe izotopii mercurului. În cazul mercurului T_c variază de la 4,185 K la 4,146 K, cînd

masa izotopică medie variază de la 199,5 u la 203,4 u. Pentru amestecurile din diferiți izotopi ai aceluiași element, T_c prezintă variații mici și lente. Rezultatele obținute pentru izotopii mercurului [9] sînt reprezentate grafic în figura 12.10.

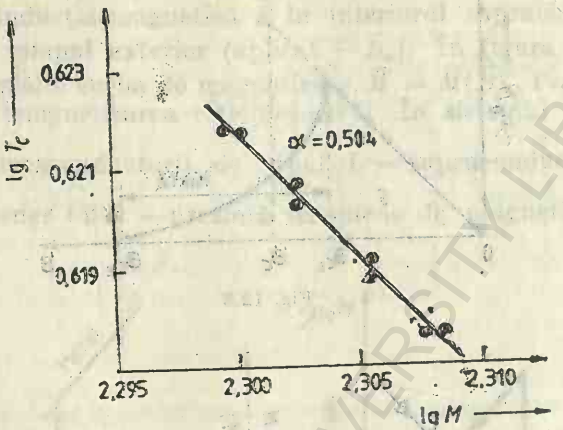


Fig. 12.10

În tabelul 12.1 se dau valorile lui α, determinate experimental, după lucrarea [9].

Tabelul 12.1

Substanța	α	Substanța	α	Substanța	α
Zn	0,45±0,05	Pb	0,40±0,02	Mo	0,33
Cd	0,32±0,07	Tl	0,61±0,10	Nb_3Sn	0,08±0,03
Sn	0,47±0,02	Ru	0,00±0,05	Mo_3Ir	0,33±0,03
Hg	0,50±0,03	Os	0,15±0,05	Zr	0,00±0,05

Dependența temperaturii critice de masa izotopică vine în sprijinul ipotezei că în fenomenul de supraconductibilitate sînt angajate, pe lîngă interacțiunile electron-electron, și cele de tipul electron-rețea (electron-fonon). Interacțiunile electron-electron se realizează prin intermediul fononilor „virtuali" și au un caracter atractiv.

Din determinările experimentale ale efectului izotopic, efectuate la zirconiu, ruteniu și osmiu, s-a constatat că T_c este independent de masa izotopică M. Aceste abateri de la efectul izotopic s-au explicat prin structura de benzi specifică acestor elemente.

Lock și colaboratorii săi [10] au pus în evidență și o dependență a cîmpului critic $H_c(T < T_c)$ de masa izotopică a staniului, la anumite temperaturi — o dovadă în plus a angajării rețelei cristaline în fenomenul de supraconductibilitate.

12.3. Substanțe supraconductoare

Astăzi se cunosc peste 1000 substanțe supraconductoare. Dintre acestea aproximativ 30 sînt elemente metalice, deci supraconductori de tipul I, iar restul sînt supraconductori de tipul II și cuprind compuși intermetalici, aliaje și semiconductori.

Temperaturile de tranziție sînt cuprinse între 20 K la soluția solidă Nb_3Al-Nb_3Ge și 10^{-6} K la semiconductorii cu o concentrație a purtătorilor de sarcină de $2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}. La metalele monovalente și cele feromagnetice nu s-a obținut încă starea supraconductoare. Din calcule s-a ajuns la concluzia că Na și K ar deveni supraconductori la temperaturi sub 10^{-6} K. Cesiul devine supraconductor la $T_c = 1$ K și la $p_c > 110$ kbar. În cazul substanțelor cu T_c foarte coborîtă, trebuiesc eliminate cele mai mici urme de elemente magnetice. Fierul în procente de 1 la 10^6 distruge supraconductibilitatea molibdenului, care în stare pură are $T_c = 0{,}9$ K. În cazul lantanului T_c scade de la 5,6 K la 0,6 K la o impuritate de gadoliniu de 1 atom la sută. Matthias și colaboratorii săi [16] au observat unele reguli în legătură cu apariția supraconductibilității:

1) pot deveni supraconductori numai metalele care au 2 pînă la 8 electroni de valență;

2) la metalele de tranziție și la aliajele acestora, temperatura critică T_c prezintă maxime pentru numărul electronilor de valență egal cu 3, 5 și 7;

3) pentru un anumit număr de electroni de valență sînt preferabile anumite structuri cristalografice. Temperatura critică T_c crește odată cu creșterea volumului atomic și descrește cu creșterea masei atomice.

12.4. Teoriile fenomenologice ale supraconductibilității. Teoriile macroscopice

12.4.1. Termodinamica supraconductibilității

Dacă se consideră că starea supraconductoare este perfect diamagnetică și că trecerea de la starea normală la cea supraconductoare este reversibilă, atunci cu ajutorul noțiunilor și relațiilor termodinamice cunoscute se poate stabili o relație între proprietatea termică și cea magnetică a supraconductorilor. Starea normală și cea supraconductoare pot fi caracterizate, din acest punct de vedere, prin temperatura T, presiunea p și cîmpul extern $\vec{H}$. Pentru energia liberă Gibbs se folosește expresia

$$G = U - TS + pV - \int_0^H \vec{M}(H)\,\mathrm{d}\vec{H} = G(0) - \int_0^H \vec{M}(H)\mathrm{d}\vec{H}, \qquad (12.12)$$

unde $G(0)$ este energia liberă Gibbs în absența cîmpului, iar $\vec{M}(H)$ intensitatea de magnetizare. În corpurile perfect diamagnetice, $\vec{B} = 0$ și pentru intensitatea de magnetizare pe unitatea de volum avem $-\frac{\vec{H}}{4\pi}$, iar pentru volumul V

$$\vec{M} = -\frac{V}{4\pi}\vec{H}. \tag{12.13}$$

Introducînd (12.13) în (12.12), rezultă

$$G_s(H) = G(0) + \frac{V}{8\pi}H^2, \tag{12.14}$$

indicele s referindu-se la starea supraconductoare. La o valoare a lui $\vec{H}$ egală cu $\vec{H}_c$ — cîmpul critic — avem tranziția de la faza S la faza N și se poate scrie

$$G_s(0) + \frac{V}{8\pi}H_c^2 = G_n, \tag{12.15}$$

unde G_n este energia liberă Gibbs în starea normală. Din (12.15) rezultă

$$G_n - G_s(0) = \frac{V}{8\pi}H_c^2.$$

Deoarece S, entropia, este definită prin $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$, obținem

$$S_n - S_s = -\frac{VH_c}{4\pi}\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}. \tag{12.16}$$

Pentru căldura latentă de transformare (la T constant), rezultă

$$Q = T(S_n - S_s) = -T\frac{VH_c}{4\pi}\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}, \tag{12.17}$$

Deoarece căldura specifică se poate obține din relația $C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$, din (12.16) rezultă

$$C_s - C_n = \frac{TV}{4\pi}\left[H_c\frac{\mathrm{d}^2H_c}{\mathrm{d}T^2} + \left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2\right]. \tag{12.18}$$

La temperatura de tranziție T_c, $H_c(T_c) = 0$, iar entropia celor două stări devine egală, $[S_n]_{T_c} = [S_s]_{T_c}$, în timp ce căldura latentă de

tranziție devine nulă $[(Q)_{T_c} = 0]$. În acest caz are loc o tranziție de fază de ordinul II, însoțită de o variație a căldurii specifice

$$\Delta C = \frac{V_m \cdot T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2_{T=T_c}, \qquad (12.19)$$

unde V_m este volumul molar, iar ΔC se referă la un mol de substanță. Tabelul 12.3 cuprinde valorile mărimilor din relația (12.19) pentru cîteva elemente.

Tabelul 12.3

Metalul	T_c(K)	$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T=T_c}$	$\Delta C \cdot 10^{-4}$ (calculat) J/mol · K	$\Delta C \cdot 10^{-4}$ J/mol · K (măsurat)	$H_0^* \cdot 10^{-4}$ T
Pb	7,22	200	10	12,6	805
Ta	4,40	320	9,4	9	975
La	4,37	1 000	190	13,9	—
Sn	3,73	151	2,61	2,4	304
In	3,37	146	2,08	2,3	269
Te	2,38	139	1,47	1,48	171
Al	1,20	177	0,71	0,46	106

* H_0 este valoarea lui H_c la 0K.

Dependența lui H_c de temperatură este dată de relația

$$H_c(T) = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right).$$

Efectuînd prima și a doua derivată a lui H_c în funcție de T și introducîndu-le în (12.18), rezultă

$$C_s - C_n = \frac{3V_m}{2\pi} \frac{H_0^2}{T_c} \left[\left(\frac{T}{T_c} \right)^3 - \frac{1}{3} \left(\frac{T}{T_c} \right) \right]. \qquad (12.20)$$

Această relație diferă de (12.10), deoarece cuprinde atît căldura specifică electronică, cît și cea de rețea, în timp ce (12.10) se referă numai la căldura specifică electronică. Practic însă, determinările experimentale au pus în evidență că la tranziția din starea N în starea S, căldura specifică a rețelei rămîne neschimbată și în acest caz relația (12.20) exprimă diferența căldurilor specifice electronice (saltul) în această tranziție. Cu notația

$$\gamma = \frac{V_m}{2\pi} \frac{H_0^2}{T_c^2} \qquad (12.21)$$

se ajunge din (12.20) la relația (12.8)

$$C_{es} = \gamma T_c \left(\frac{T}{T_c}\right)^3$$

și la relația

$$C_{en} = \gamma T. \tag{12.22}$$

În figura 12.11 se reprezintă modul de variație al diferențelor $C_s - C_n$ și $S_s - S_n$, în funcție de raportul $\frac{T}{T_c}$. Diferența entropiilor celor două stări se obține prin integrare

$$S_s - S_n = \int \frac{C_s - C_n}{T} \mathrm{d}T. \tag{12.23}$$

Ulterior s-a constatat că la temperaturi foarte coborîte, căldura specifică electronică a stării supraconductoare n-ar depinde de T^3, ci mai degrabă ar prezenta o scădere logaritmică cu T

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = a \exp\left(-b \frac{T_c}{T}\right) \tag{12.24}$$

sau

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = a \exp\left(-\frac{\Delta}{K_B T}\right), \tag{12.24, a}$$

unde $\Delta = bK_B$ reprezintă energia corespunzătoare tranziției.

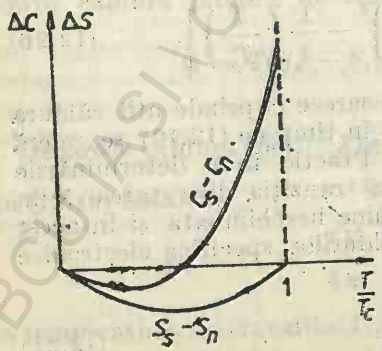


Fig. 12.11

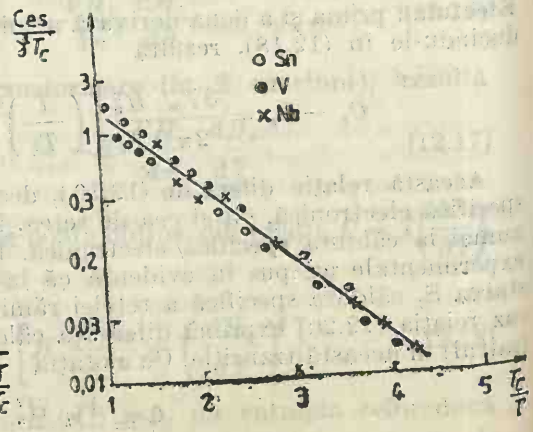


Fig. 12.12

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura 12.12, sînt reprezentate valorile raportului $\frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ în funcție de raportul $\frac{T}{T_c}$ la Sn, V și Nb, după Biondi M.A. și colaboratorii săi [11]. Constantele a și b depind foarte puțin de natura substanței și au valorile $a = 9{,}17$; $b = 1{,}5$.

12.4.2. Modelul celor două fluide

Gorter și Casimir [12] consideră că în supraconductor există două tipuri de electroni : electronii normali (fluidul normal) și supraelectronii (fluidul supraconductor). La $T > T_c$, toți electronii sînt în starea normală, iar la $T = 0$ K avem numai supraelectroni. Acest model a lui Gorter și Casimir explică unele proprietăți termodinamice ale supraconductorilor.

Considerăm că x reprezintă fracțiunea din numărul total de electroni, care formează fluidul supraconductor, iar $(1 - x)$ fracțiunea din fluidul normal. Pentru $x = 0$ la $T > T_c$ energia liberă Gibbs este

$$G_n = -\frac{1}{2}\gamma T^2, \ (T > T_c), \tag{12.25}$$

unde γ este dat de relația (12.21).

La $T = 0$ K, vom avea $x = 1$, iar energia liberă Gibbs pentru un mol de substanță va fi mai mică decît energia liberă în stare normală cu

$$G_s = -\frac{V_m}{8\pi} H_0^2 = -\beta \ (T = 0). \tag{12.26}$$

În intervalul de temperatură $0 < T < T_c$, fracțiunea de electroni supraconductori x capătă valori de la 1 la 0. În acest caz energia liberă este dată de relația

$$G(T, x) = -\beta x - \frac{1}{2}\gamma T^2 K(x), \ K(0) = 1. \tag{12.27}$$

Gorter și Casimir iau pentru $K(x)$ valoarea

$$K(x) = \sqrt{1 - x} \tag{12.28}$$

și relația (12.27) devine

$$G(T, x) = -\beta x - \frac{1}{2}\gamma T^2 \sqrt{1 - x}. \tag{12.27, a}$$

Se efectuează

$$\frac{\partial G}{\partial x} = -\beta + \frac{1}{2}\gamma T^2 \frac{1}{2}(1-x)^{-\frac{1}{2}} = -\beta + \frac{\gamma T^2}{4\sqrt{1-x}} = 0,$$

de unde rezultă

$$\left(\frac{4\beta}{\gamma}\right)^2 = \frac{T^4}{1-x}$$

și

$$x(T) = 1 - \left(\frac{\gamma}{4\beta}\right)^2 \cdot T^4$$

sau

$$x(T) = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4, \tag{12.29}$$

deoarece

$$\left(\frac{\gamma}{4\beta}\right)^2 = \left(\frac{V_m H_0^2}{2\pi T_c^2}\right)\left(\frac{8\pi}{4 V_m H_0^2}\right)^2 = \frac{1}{T_c^4}.$$

Funcția $x(T)$ poate fi privită din punct de vedere termodinamic ca o mărime care reprezintă un oarecare grad de ordine în starea supraconductoare. Un început slab de ordonare a electronilor în starea supraconductoare poate avea ca efect apariția unei benzi interzise.

12.4.3. Electrodinamica supraconductibilității

A. **Modelul London.** Proprietățile electromagnetice ale supraconductorilor nu pot fi descrise cu ajutorul electrodinamicii conductorilor normali. F. London și H. London [13] consideră cele două „fluide electronice", care dau o densitate de curent,

$$\vec{j} = \vec{j}_s + \vec{j}_n. \tag{12.30}$$

Pentru electronii normali se aplică legea lui Ohm $\vec{j}_n = \sigma\vec{E}$, unde σ este tensorul conductivității electrice, iar $\vec{E}$ intensitatea cîmpului aplicat. Pentru $\vec{j}_s$ nu se aplică legea lui Ohm, deoarece electronii supraconductori nu sînt frînați de oscilațiile rețelei.

London consideră că $\vec{j}_s$ este proporțional cu potențialul vectorial al cîmpului magnetic local, deci

$$\vec{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\vec{A}. \tag{12.31}$$

Această relație este cunoscută sub numele de prima ecuație London. Ecuația trebuie să satisfacă condițiile de normare London div $A = 0$ și $A_n = 0$ și se aplică bine la probele lungi ; λ_L este adîncimea London. Folosind operatorul rotor,

$$\text{rot}\,\vec{j}_s = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}\,\text{rot}\,\vec{A} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}\,\vec{B}. \tag{12.32}$$

Din ecuațiile lui Maxwell, avem

$$\text{rot}\,\vec{B} = -\mu_0\,\vec{j}_s$$

și

$$\text{rot rot}\,\vec{B} = -\mu_0\,\text{rot}\,\vec{j}_s = \nabla^2\vec{B},$$

deci

$$\nabla^2\vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2}\,\vec{B}. \tag{12.33}$$

Aceasta este cea de a doua ecuație a lui London.

Pentru direcția x, normală la suprafața supraconductorului, rezultă

$$\frac{\mathrm{d}^2B(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2}\,B(x),$$

cu soluția

$$B(x) = B_0\exp\left[-\frac{x}{\lambda_L}\right]; \tag{12.34}$$

B_0 este cîmpul la suprafața supraconductorului, $B(x)$ — cîmpul la adîncimea x în supraconductor, iar λ_L reprezintă adîncimea în supraconductor la care cîmpul se micșorează de e ori. Pentru a deduce o relație a lui λ_L, folosim relațiile

$$\vec{p} = m\vec{v}_s + e\vec{A},$$

$$\vec{j}_s = en_s\vec{v}_s.$$

Din prima avem

$$\vec{v}_s = \frac{\vec{p} - e\vec{A}}{M},$$

care, introdusă în a doua

$$\vec{j}_s = n_s e\left(\frac{\vec{p} - e\vec{A}}{m}\right) = \frac{n_s e\,\vec{p}}{m} - \frac{n_s e^2\vec{A}}{m}.$$

Se consideră că în faza supraconductoare impulsul $\vec{p} = 0$, și rezultă

$$\vec{j}_s = -\frac{n_s e^2 \vec{A}}{m}. \tag{12.35}$$

Comparînd această relație cu prima ecuație London, rezultă

$$\frac{n_s e^2}{m} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}$$

și

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}. \tag{12.36}$$

Condiția $\vec{p} = 0$ este valabilă, dacă particulele respective sînt asociații de 2 electroni (bozoni).

Deoarece $n_s = nx$ — unde x reprezintă fracțiunea electronilor supraconductori, dată de relația (12.29), pentru λ_L^2 obținem

$$\lambda_L^2 = \frac{\lambda_L^2(0)}{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}$$

sau

$$\lambda_L = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}}, \tag{12.37}$$

unde $\lambda_L(0)$ este adîncimea de pătrundere London la $T = 0$K. Dacă T tinde către T_c, λ_L crește tinzînd către grosimea conductorului. Adîncimea de pătrundere London λ_L, care reprezintă adîncimea în supraconductor la care cîmpul magnetic este de e ori mai mic, se poate determina pe diferite căi:

a) din susceptibilitatea magnetică a probelor în starea normală și în starea supraconductoare, la care raportul dintre volum și suprafață este mare (Sn, In, Pb ș.a.);

b) din diferența dintre t.e.m. indusă într-o bobină de către același flux magnetic, cu conductorul în starea supraconductoare și în starea normală;

c) λ_L se poate determina din variația frecvenței de rezonanță, la o cavitate rezonantă care este formată din metalul ce trece din starea normală în starea supraconductoare.

Dăm mai jos cîteva valori pentru $\lambda_L(0)$ (tabelul 12.4).

Tabelul 12.4

Metalul	$\lambda_L(0)$(Å)
Al	500
Cd	1300
Hg	380—450
In	640
Pb	390
Sn	510

În ecuația lui London, densitatea de curent depinde de potențialul vectorial al cîmpului magnetic. Curentul electric este obligat să urmeze în orice punct variația potențialului vectorial. Această teorie locală impune pe de altă parte și o „rigiditate" totală a funcției de undă a electronilor supraconductori.

F. London (1935) a arătat că în cazul unui eșantion supraconductor în formă de inel sau de cilindru gol poate fi considerată o cuantificare a fluxului magnetic. Electronii supraconductori care se mișcă pe un contur închis în interiorul inelului considerat trebuie să fie caracterizați printr-o funcție de undă „rigidă", adică să aibă aceeași valoare în orice punct al traiectoriei considerate și în orice moment. Din această condiție rezultă că variația fazei pentru conturul închis trebuie să fie egală cu $2\pi n$ (n—număr întreg). Prin analogie cu funcțiile de undă din atom, se aplică regula de cuantificare Bohr-Sommerfeld

$$\oint \vec{p}_s d\vec{l} = -i\hbar \oint \nabla \psi(r) dl = nh. \qquad (12.38)$$

Din relațiile

$$\vec{p}_s = m\vec{v}_s + q\vec{A},$$

$$\vec{j}_s = qn_s\vec{v}_s,$$

rezultă

$$\vec{j}_s = \frac{n_s q \vec{p}_s}{m} - \frac{n_s q^2 \vec{A}}{m}.$$

Folosind (12.36), avem $m = \mu_0 n_s q^2 \lambda_L^2$. Cu această valoare din relația de sus, rezultă

$$\vec{p}_s = q(\mu_0 \lambda_L^2 \vec{j}_s + \vec{A}) \qquad (12.39)$$

și (12.38) devine

$$\mu_0 \lambda_L^2 \oint \vec{j}_s \mathrm{d}\vec{l} + \oint \vec{A} \mathrm{d}\vec{l} = n \frac{h}{q}. \qquad (12.40)$$

Dar

$$\oint \vec{A} \mathrm{d}\vec{l} = \iint \vec{B} \mathrm{d}\vec{S} = \Phi$$

și rezultă

$$\mu_0 \lambda_L^2 \oint \vec{j}_s \mathrm{d}\vec{l} + \Phi = n \frac{h}{q}. \qquad (12.41)$$

London a denumit partea stîngă a acestei relații fluxoid. Fluxoidul este cuantificat și se exprimă printr-un număr întreg de cuante ale fluxului magnetic, $n \frac{h}{q} = n\Phi$. Dacă acel contur considerat în supraconductorul inelar se află la o adîncime mai mare decît adîncimea London λ_L, atunci $\vec{j}_s$ scade repede, devenind neglijabil și fluxoidul devine egal cu fluxul Φ. În acest caz cuantificarea fluxoidului este aceeași cu cuantificarea fluxului magnetic. Măsurătorile au arătat că $q = 2e$.

Mărimea cuantei de flux magnetic în supraconductori a fost determinată experimental de către Doll și Näbauer [19] și Deaver și Fairbank [20]. Dispozitivul experimental folosit de Doll și Näbauer este dat în figura 12.13.

Un fir de cuarț cu grosimea de 10 μm este suspendat orizontal de un fir de torsiune T, pe care se află oglinda O. Pe firul orizontal este depus simetric față de suspensia T un strat de Pb cu lungimea de 0,6 mm. Din perioada de oscilație a pendulului de torsiune cu sistemul mobil considerat se determină constanta de torsiune a firului de suspensie. Firul de cuarț este introdus în He lichid, pentru ca stratul subțire de Pb să devină supraconductor. În lungul firului se aplică un cîmp magnetic H_y, care este întrerupt periodic și pentru durate de timp egale. Perpendicular pe firul de cuarț se aplică un cîmp magnetic H_x. Prin întreruperea cîmpului H_y în stratul supra-

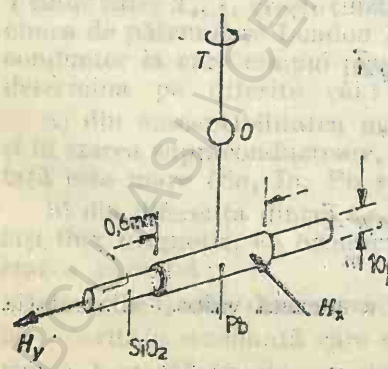


Fig. 12.13

conductor iau naștere curenți induși. Cîmpul magnetic al acestor curenți interacționează cu cîmpul H_x formînd un cuplu de rotație. Unghiul de rotație al sistemului, datorită acestui cuplu este determinat din deviația a a spotului oglinzii O pe rigla situată la o distanță convenabilă. Deoarece H_y trebuie să fie mai mic decît H_c a stratului supraconductor, firele de cuarț trebuie să aibă diametre cît mai

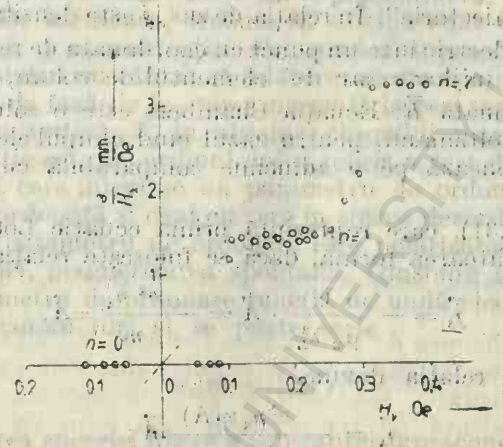


Fig. 12.14

mici posibile. În figura 12.14 sînt date valorile raportului $\frac{a}{H_x}$ în funcție de H_y. Pentru $H_y \leqslant 0{,}1$ Oe $\left(1 \text{ Oe} = 80 \frac{\text{A}}{\text{m}}\right)$ fluxul Φ este egal zero, iar starea sistemului macroscopic poate fi descrisă prin numărul cuantic $n = 0$. Folosind cîmpuri H_y mai intense și întrerupîndu-le, fluxul Φ_0 prezintă valori mai mari, descrise de stările $n = 1$, $n = 2, \ldots$ Dacă valorile fluxului magnetic indus în supraconductor nu ar fi cuantificate, punctele reprezentative $H_y = f\left(\frac{a}{H_x}\right)$ ar trebui să se găsească pe linia punctată. Pentru cuanta de flux magnetic s-a găsit valoarea $\Phi_0 = 2{,}07 \cdot 10^{-15}$ V·s(T·m^2).

B. **Modelul Pippard.** Determinînd adîncimea London la o serie de aliaje de In-Sn, la temperaturi coborîte, Pippard [21] a constatat că drumul liber mijlociu scade, iar adîncimea de pătrundere London crește. Aceste rezultate sînt în contradicție cu cele prevăzute de ecuația London, în care nici o mărime nu depinde de drumul liber mijlociu.

Pippard pleacă de la ecuația lui Chambers [22] care exprimă o relație nelocală dintre densitatea de curent și cîmpul electric variabil,

$$\vec{j} = \frac{3\sigma}{4\pi\Lambda} \int \frac{\vec{R}\,(\vec{E}' \cdot \vec{R})}{R^4}\, e^{-\frac{R}{\Lambda}}\, dv'. \tag{12.42}$$

Această relație a fost stabilită de către Chambers prin „metoda integralei pe traiectorie". În relația de sus, $\vec{j}$ este densitatea de curent, $\vec{E}'$ este cîmpul electric într-un punct cu coordonata de reper $\vec{E}(\vec{r}_0 - \vec{R})$, Λ drumul liber mijlociu, iar dv' elementul de volum, în jurul punctului de coordonată $\vec{R}$. Ecuația Chambers este o soluție a ecuației de transport Boltzmann, pentru cazul cînd cîmpul electric de înaltă frecvență acționează pe o adîncime comparabilă cu drumul liber mijlociu.

Relația (12.31), care reprezintă prima ecuație London, poate fi scrisă sub următoarea formă, dacă se folosește relația (12.36),

$$\vec{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \cdot \vec{A} = -\frac{e^2 n_s}{m} \cdot \vec{A}. \tag{12.43}$$

După Pippard relația devine

$$\vec{j}_s = -\frac{e^2 n_s \eta(\Lambda)}{m\eta_0} \vec{A}\,; \tag{12.44}$$

η_0 — „lungimea de coerență" — este adîncimea de pătrundere a cîmpului în supraconductor, în lungul căreia funcțiile de undă electronice fiind „nerigide", impulsurile se modifică, corelîndu-se, iar valorile lui $\vec{A}$ se mediază; $\eta(\Lambda)$ este un parametru care depinde de drumul liber mijlociu. Pentru $\Lambda \to \infty$, $\eta(\Lambda) \to \eta_0$. Între aceste mărimi există relația

$$\frac{1}{\eta(\Lambda)} = \frac{1}{\eta_0} + \frac{1}{\alpha\Lambda}, \tag{12.45}$$

unde α este aproximativ egal cu unitatea.

Teoria lui Pippard este o generalizare nelocală a teoriei lui London, iar semnificația fizică reală a lui η_0 a fost dată de teoria microscopică a supraconductibilității. Dăm mai jos valorile raportului $\frac{\lambda_L}{\eta_0}$ la cîteva metale (Tabelul 12.5).

Tabelul 12.5

Metalul	Al	Sn	Pb	In
$\frac{\lambda_L}{\eta_0}$	0,03	0,2	0,4	0,1

C. **Teoria Ginsburg-Landau.** Ginsburg și Landau [23] au arătat că teoria fenomonologică a lui London este nesatisfăcătoare din două puncte de vedere. Din ecuațiile London rezultă că energia de suprafață la limita dintre starea normală și cea supraconductoare este negativă. Determinările experimentale dau valori pozitive ale acestor energii de suprafață. Pentru ca rezultatele obținute din ecuațiile lui London să fie în concordanță cu experiența, trebuie să se considere o suprafață de contact între un supraconductor și o substanță nemagnetică. De asemenea, trebuie să se țină cont de dependența de temperatură a concentrației electronilor supraconductori — n_s. Ginsburg și Landau au căutat să înlăture aceste neajunsuri, plecînd de la tranziția de fază de la starea normală la cea supraconductoare la temperatura critică T_c în absența cîmpului magnetic exterior. Această tranziție este de ordinul doi și teoria a fost dată de Landau și Lifshitz [24], care introduc un parametru de ordonare, diferit de zero în starea ordonată și egal cu zero în starea dezordonată. În feroelectrici acest parametru de ordonare este polarizarea spontană, iar în feromagnetici, magnetizarea spontană. Ginsburg și Landau consideră ca parametru de ordonare funcția de undă electronică a electronilor supraconductori și se poate scrie

$$n_s(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 \tag{12.46}$$

Pentru evaluarea energiei libere a substanței supraconductoare, avem trei situații:

a) ψ este constant și $\vec{H}_a = 0$,

$$F_s = F_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4, \tag{12.47}$$

unde $\alpha = \alpha'(T - T_c)$, iar β un coeficient pozitiv. Modul cum variază diferența $F_s - F_n$, funcție de ψ este dat în figura 12.15.

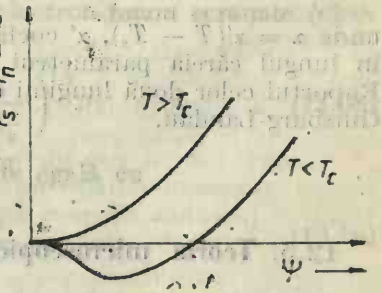


Fig. 12.15

b) ψ variază în spațiu, deoarece parametrul de ordonare într-un punct este funcție de parametrii punctelor vecine. În acest caz vom avea

$$\psi(\vec{r}) = \int \vec{K}(\vec{r} - \vec{r}')\psi(\vec{r}')\mathrm{d}^3\vec{r}'. \tag{12.48}$$

Considerîndu-se variațiile lui $\psi(\vec{r})$ numai în vecinătatea temperaturii critice, se poate scrie

$$\psi(\vec{r}) = \lambda\psi(\vec{r}) + \lambda \cdot R^2\nabla^2\psi(\vec{r}), \tag{12.49}$$

unde λ și λR^2 reprezintă momentele de ordinul zero și doi ale nucleului. Corecția de densitate de energie în modelul nelocal a lui Ginsbrug și Landau este dată de expresia

$$\frac{1}{2}\lambda R^2 |\nabla\psi|^2, \tag{12.50}$$

$\vec{R}$ reprezentînd forța efectivă pe adîncimea de pătrundere a cîmpului magnetic în supraconductor. Dacă se consideră că coeficientul lui $|\nabla\psi|^2$ este egal cu $\frac{\hbar^2}{2m}$, atunci se obține ecuația lui Schrödinger pentru acest caz.

c) În prezența unui cîmp magnetic exterior $\vec{H}_a$, trebuie să se facă înlocuirea

$$-\hbar^2|\nabla\psi|^2 \text{ cu } \left|\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e\vec{A}}{c}\right)\psi\right|^2, \tag{12.51}$$

Prezența în această relație a sarcinii $-2e$ arată că funcția $\psi(\vec{r})$ se referă de fapt la o pereche de electroni.

Pe lîngă adîncimea de pătrundere London, definită ca adîncimea în supraconductor la care cîmpul se micșorează de e ori (e — baza logaritmilor naturali), Ginsburg și Landau definesc lungimea de coerență dependentă de temperatură prin expresia

$$\eta^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}, \tag{12.52}$$

unde $\alpha = \alpha'(T - T_c)$, α' coeficient numeric; $\eta(T)$ definește distanța în lungul căreia parametrul de ordonare $\psi(\vec{r})$ se poate modifica. Raportul celor două lungimi caracteristice este denumit parametrul Ginsburg-Landau,

$$K = \frac{\lambda_L}{\eta(T)}. \tag{12.53}$$

12.5. Teoria microscopică a supraconductibilității

12.5.1. Interacțiunea electron-fonon

Fröhlich [25] a arătat că între electronii supraconductori poate avea loc o interacțiune de atracție, prin intermediul oscilațiilor rețelei (fononi). Hamiltonianul Fröhlich cuprinde:

a) hamiltonianul sistemului de electroni liberi în formalismul cuantificării a doua,

$$\mathcal{H}_e = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C^+_{\vec{k}\sigma} C_{\vec{k}\sigma}; \tag{12.54}$$

b) hamiltonianul oscilațiilor rețelei (fononilor) în starea $\vec{q}\lambda$, în formalismul cuantificării a doua, fără interacțiunile anarmonice,

$$\mathcal{H}_f = \sum_{\vec{q}\lambda} \hbar\omega_{\vec{q}\lambda} a^{+}_{\vec{q}\lambda} a_{\vec{q}\lambda}; \tag{12.55}$$

c) hamiltonianul interacțiunii electron-fonon ecranat—interacțiuni efective,

$$\mathcal{H}^{ef}_{e-f} = \sum_{\vec{k}\sigma\,\vec{q}\lambda} A^{ef}_{\vec{q}\lambda}(\vec{k})(a_{\vec{q}\lambda} + a^{+}_{-\vec{q}\lambda}) C^{+}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma} C_{\vec{k}\sigma}. \tag{12.56}$$

Interacțiunile electronice vecine acționează ca un cîmp (potențial) electric exterior asupra sistemului de fononi, iar interacțiunile electron-fonon sînt ecranate. $A^{ef}_{\vec{q}\lambda}$ reprezintă elementul de matrice al interacțiunii electron-fonon efective. Operatorii $a^{+}_{\vec{q}\lambda}$ și $a_{\vec{q}\lambda}$ sînt operatori de creare și de anihilare de fononi, iar $C^{+}_{\vec{k}\sigma}$ și $C_{\vec{k}\sigma}$, operatori de absorbție și emisie de electroni în alte stări energetice.

Hamiltonianul Fröhlich devine

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C^{+}_{\vec{k}\sigma} C_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{q}\lambda} \hbar\omega_{\vec{q}\lambda} a^{+}_{\vec{q}\lambda} a_{\vec{q}\lambda} +$$

$$+ \sum_{\vec{k}\sigma\,\vec{q}\lambda} A^{ef}_{\vec{q}\lambda}(\vec{k})(a_{\vec{q}\lambda} + a^{+}_{-\vec{q}\lambda}) C^{+}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma} C_{\vec{k}\sigma}. \tag{12.57}$$

Elementul de matrice al interacțiunii electron-fonon ecranate (efective) se exprimă prin

$$A^{ef}_{\vec{q}} = iD\vec{q}\left(\frac{\hbar}{2\rho\omega_{\vec{q}}}\right)^{1/2}, \tag{12.58}$$

unde D este constanta de cuplaj și este egală cu

$$D = \frac{2}{3} Z\varepsilon^{\circ}_{F}. \tag{12.59}$$

Ultimul termen din expresia (12.57) exprimă interacțiunea electron-fonon. Dacă constanta de cuplaj electron-fonon cuprinde numai termeni liniari, atunci acest ultim termen din (12.57) exprimă împrăștierea electronilor pe fononi și explică astfel rezistența electrică a metalelor la trecerea curentului electric. În cazul în care constanta de cuplaj cuprinde și termenii pătratici, ultimul termen din (12.57) exprimă interacțiunea dintre perechile de electroni, care interacțiune are loc prin intermediul cîmpului fononic, cu emisie sau absorbție de fononi „virtuali" (fononi cu un timp de viață foarte scurt).

În figura 12.16 este dată schematic interacțiunea electron-fonon. Electronul cu vectorul de undă $\vec{k}$ interacționează cu rețeaua cristalină și produce o perturbație echivalentă cu emisia unui fonon „virtual" cu vectorul de undă $\vec{q}$, iar electronul trece în starea $\vec{k} - \vec{q}$.

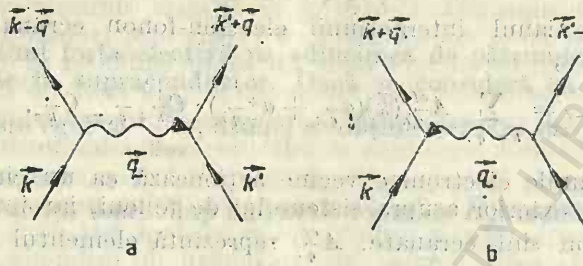


Fig. 12.16

Al doilea electron, cu vectorul de undă $\vec{k}'$, aflat la o distanță corespunzătoare față de primul electron, simte acțiunea acestei perturbații și, absorbind fononul „virtual", trece în starea $\vec{k}' + \vec{q}$. În acest mod se stabilește o interacțiune între cei doi electroni. În mod analog un electron în starea $\vec{k}'$ emite un fonon „virtual" cu vectorul de undă $\vec{q}$ și trece în starea $\vec{k}' - \vec{q}$, iar cel de al doilea electron trece din starea $\vec{k}$ în starea $\vec{k} + \vec{q}$. Hamiltonianul interacțiunii electron-fonon exprimă, în primă aproximație, o respingere coulombiană dintre electroni, caracteristică metalului normal, iar în cea de a doua aproximație o atracție dintre electroni caracteristică stării supraconductoare.

12.5.2. Teoria BCS

Cooper [26] a considerat că interacțiunea dintre electronii în starea supraconductoare duce la formarea de perechi de electroni legați — perechea Cooper. În perechea Cooper electronii au impulsurile și spinii de semne opuse și se pot nota prin simbolul

$$\mathrm{CP} = (\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow). \tag{12.60}$$

Pentru funcția de undă Cooper vom avea

$$\psi^{\circ}_{\mathrm{CP}} = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{-\vec{k}}(\vec{r}_2), \tag{12.61}$$

unde

$$\begin{cases} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) = \varphi_{\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}_1} \\ \psi_{-\vec{k}}(\vec{r}_2) = \varphi_{\vec{k}}\, e^{-i\vec{k}\vec{r}_2} \end{cases} \tag{12.62}$$

și rezultă

$$\psi_{CP} = \sum_{\vec{k}'} \varphi^2_{\vec{k}'} \cdot e^{i\vec{k}'(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}, \qquad (12.63)$$

unde $\vec{k}'$ este vectorul de undă a unei perechi Cooper.

Sub acțiunea unei excitații exterioare, o parte din electronii a căror energii sînt cuprinse în sfera Fermi ca puncte reprezentative în spațiul vectorilor de undă, trec în afara sferei Fermi. Astfel, după cum rezultă din figura 12.17, suprafața Fermi la 0 K desparte cele două zone din spațiul vectorilor de undă, ai căror electroni au vectorii de undă de sens opus. Energia electronilor din aceste zone este dată de relația

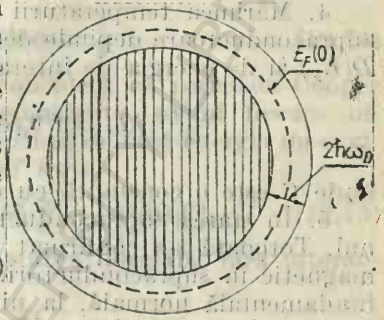


Fig. 12.17

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{2}{D(E_F)U}\right], \qquad (12.64)$$

unde $D(E_F)$ este densitatea de stări energetice la nivelul Fermi, U — energia potențială a electronului în cîmpul rețelei, iar 0_D este pulsația Debye ($\hbar\omega_D = K_B 0_D$). Energia perechii Cooper la 0 K este

$$E_{CP} = 2E_F - \Delta(0), \qquad (12.65)$$

iar valorile vectorului de undă vor fi

$$\vec{k}_F - \vec{k}_D \leqslant |\vec{k}'| \leqslant \vec{k}_F + \vec{k}_\Delta. \qquad (12.66)$$

Deoarece funcția de undă a perechii Cooper ψ_{CP} depinde în fiecare punct din spațiu de diferența vectorilor $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ai celor doi electroni componenți, este de așteptat ca valoarea medie a diametrului perechii Cooper $\langle |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rangle$ să fie invers proporțională cu energia de legătură $\Delta(0)$,

$$\vec{d}_{CP} = \langle |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rangle = a \frac{\hbar \vec{v}_F}{\Delta(0)}, \qquad (12.67)$$

unde a este o constantă, cu valoarea aproximativ unu. Cu valorile $\Delta(0) = 10^{-3}$eV și $v_F = 10^7 - 10^8$ cm · s^{-1}, pentru d_{CP} rezultă $10^{-6} - 10^{-7}$ m. Deoarece diametrul electronului este de ordinul a 10^{-10} m, rezultă că diametrul unei perechi Cooper ar cuprinde un număr maxim de electroni de aproximativ 10^4.

O teorie a supraconductibilității plecînd de la existența perechilor Cooper a fost elaborată de Bardeen, Cooper și Schrieffer în 1957 [27]. Dintre rezultatele teoriei BCS amintim:

1. Starea energetică fundamentală BCS este realizată printr-o interacțiune electron-fonon-electron. Electronul produce o defor-

mare a cîmpului fononic și această deformare captează al doilea electron.

2. Interacțiunea fonon-electron este slab atractivă, de unde rezultă tendința de ordonare a electronilor supraconductori — fluidul supraconductor.

3. Diferența dintre starea energetică excitată și cea fundamentală constituie un interval de energie interzisă, E_g.

4. Mărimea temperaturii critice și criteriul de apariție a stării supraconductoare depinde de densitatea de stări la nivelul Fermi — $D(E_F)$ și de energia de interacțiune electron-rețea, U,

$$T_c = C\theta_D \exp\left[-\frac{2}{D(E_F)\cdot U}\right], \tag{12.68}$$

unde C este o constantă cu o valoare ceva mai mare decît unu.

5. În starea supraconductoare $q = -2e$, iar impulsul total este nul. Totodată s-a confirmat posibilitatea de cuantificare a fluxului magnetic în supraconductorii inelari. Energia electronilor în starea fundamentală normală, la nivelul Fermi, este

$$E_n^\circ = \frac{3}{5} N_e E_F. \tag{12.69}$$

La trecerea din starea normală în cea supraconductoare, electronii pierd o parte din energia lor. Această energie este cunoscută sub numele de energie de condensare, E_{cond},

$$E_{cond} = \frac{1}{4} \cdot D(E_F) \cdot \Delta^2(0). \tag{12.70}$$

Dacă se consideră și relația

$$D(E_F) = \frac{3}{2}\frac{N_e}{E_F},$$

atunci rezultă

$$E_{cond} = \frac{3}{8}\frac{N_e \Delta^2(0)}{E_F}. \tag{12.70, a}$$

Energia electronilor în starea supraconductoare fundamentală este dată de relația

$$E_s^\circ = E_n^\circ - E_{cond}. \tag{12.71}$$

Numărul perechilor Cooper, la zero Kelvin, din pătura cu energia $\Delta(0)$, este

$$N_{CP} = \frac{E_{cond}}{\Delta(0)}. \tag{12.72}$$

Cu aceleași valori de la relația (12.67), rezultă

$$N_{CP} = 10^{-3} N_e, \tag{12.73}$$

adică la zero Kelvin numai un electron, dintr-o mie, formează o pereche Cooper. Deoarece energia benzii interzise în supraconductor este egală cu $2\Delta(0)$, atunci cea mai coborîtă energie de excitare, în faza supraconductoare, este

$$E_s^1 = E_s^0 + 2\Delta(0). \tag{12.74}$$

În modelul uniparticulă se poate considera că perechea Cooper ar cuprinde două cvasiparticule independente, avînd fiecare un vector de undă $\vec{k}$ și o energie care reprezintă de fapt energia de excitare. În aproximația $\vec{k} = \vec{k}_F$, se poate scrie

$$\delta E_e(\vec{k}) = E_s(\vec{k}) - E_{F_s} = [\delta E_n^2(\vec{k}) + \Delta^2(0)]^{1/2}. \tag{12.75}$$

Energia de exitare a electronilor din starea normală, fără interacțiuni, $\delta E_n(\vec{k})$, devine

$$\delta E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}) - E_F = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}^2 - \vec{k}_F^2). \tag{12.76}$$

Prin definiție, energia de excitare trebuie să fie întotdeauna pozitivă. Din (12.76) rezultă că pentru $\vec{k} > \vec{k}_F$ energia corespunde unui electron în afara sferei Fermi, iar pentru $\vec{k} < \vec{k}_F$ energia corespunde unui „gol" din interiorul acestei sfere. Ambele cazuri pot fi exprimate prin relația

$$\delta E_n(\vec{k}) = |E_n(\vec{k}) - E_F| = \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{k}_F| \cdot |\vec{k} - \vec{k}_F|. \tag{12.77}$$

Deoarece aceste valori ale energiei corespund unor valori ale vectorului $\vec{k}$ foarte apropiate de cele ale vectorului $\vec{k}_F$, se poate considera că

$$(\vec{k} - \vec{k}_F) \ll \vec{k}_F \text{ și } \vec{k} + \vec{k}_F \approx 2\vec{k}_F. \tag{12.78}$$

Cu aceste aproximații energia de excitare a unei particule din starea normală devine

$$\delta E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{m} \vec{k}_F \cdot (\vec{k} - \vec{k}_F); \tag{12.79}$$

$\delta E_n(\vec{k}) = 0$, pentru $\vec{k} = \vec{k}_F$ și crește continuu și aproape liniar cu mărimea $|\vec{k} - \vec{k}_F|$, după cum rezultă din figura 12.18. La zero Kelvin și pentru $\vec{k} = \vec{k}_F$, cea mai mică energie de excitare a unei cvasiparticule în starea supraconductoare este

$$\delta E_s(\vec{k}_F) = \Delta(0), \tag{12.80}$$

iar energia de interacțiune a electronilor în starea normală $E_n(\vec{k})$ este cuprinsă în intervalul

$$E_F - \Delta(0) \leqslant E_n(\vec{k}) \leqslant E_F + \Delta(0), \tag{12.81}$$

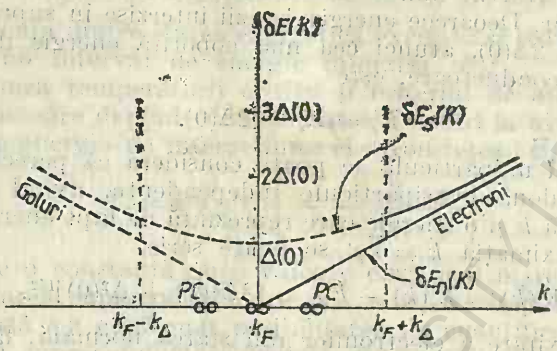


Fig. 12.18

cu

$$\Delta(0) = \frac{\hbar^2}{m} \vec{k}_F \cdot \vec{k}_\Delta, \tag{12.82}$$

unde $\Delta(0) \ll E_F(0)$.

În intervalul de energie dat de relația (12.81) au loc interacțiuni între electroni și „goluri" și în această stare de „amestec" pentru $\vec{k} = \vec{k}_F$ raportul este de unu la unu.

În aproximația $\vec{k} \approx \vec{k}_F$, pentru densitatea de stări energetice, în faza supraconductoare, avem

$$g(E_s)\mathrm{d}E_s = g(E_n)\mathrm{d}E_n, \tag{12.83}$$

de unde

$$g(E_s) = g(E_n)\frac{\mathrm{d}E_n}{\mathrm{d}E_s}.$$

Trecînd la variații finite ale energiilor electronilor în starea normală (δE_n), și în starea supraconductoare (δE_s) și folosind relația (12.75), obținem

$$g(E_s) = g(E_n)\frac{\delta E_s(\vec{k})}{\delta E_n(\vec{k})} = g(E_n)\frac{\delta E_s}{+\sqrt{\delta E_s^2 - \Delta^2(0)}}. \tag{12.84}$$

Graficul variației densității $g(E_s)$ în funcție de δE_s este prezentat în figura 12.19. Formarea unei perechi Cooper prin trecerea unui electron din interiorul sferei Fermi în exteriorul ei, cu inversarea sensului

vectorului de undă ($\vec{k}\downarrow$, $-\vec{k}\uparrow$), poate fi considerată analoagă cu trecerea unui electron din banda de valență a unui semiconductor intrinsec, în banda de conducție, prin formarea unei perechi „electron gol", care contribuie la conducția electrică. Energiile modelului de „semiconductor" a unui supraconductor la zero Kelvin sînt reprezentate în figura 12.20. δE_s reprezintă energia de excitare a unui electron separat din perechea Cooper în starea supraconductoare, iar δE_n energia de excitare a electronilor în conducția electrică normală. În ambele cazuri energiile de excitare sînt considerate față de energia Fermi : $\delta E = E - E_F$.

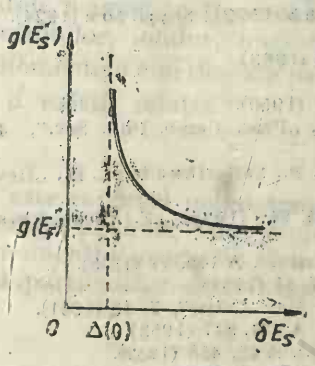


Fig. 12.19

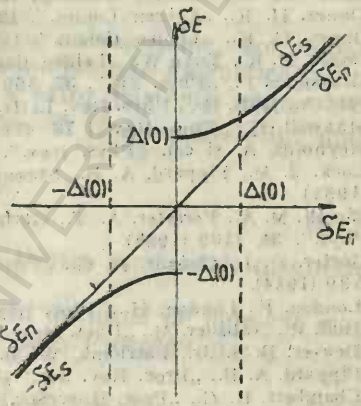


Fig. 12.20

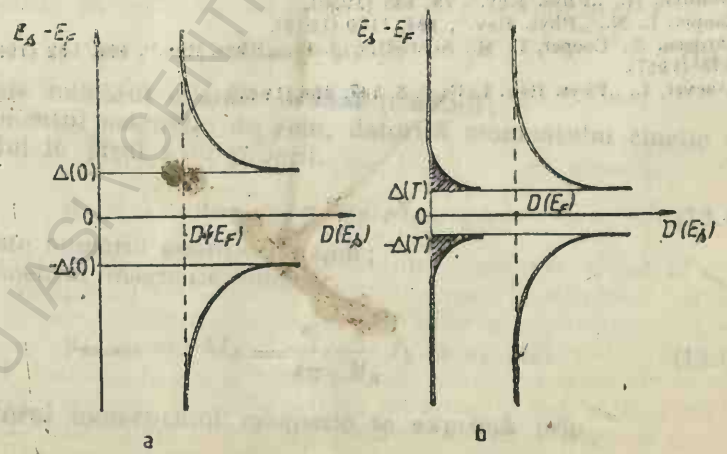


Fig. 12.21

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura 12.21, a se reprezintă modul în care variază densitatea de stări energetice a electronilor despărțiți din perechea Cooper la zero Kelvin, iar în figura 12.21, b aceeași mărime la o temperatură diferită de zero Kelvin.

BIBLIOGRAFIE

1. Onnes, H. K., „Leiden Comm.", **119 b** (1911).
2. Onnes, H. K., „Leiden Comm.", **122 b** (1911).
3. Onnes, H. K., „Leiden Comm.", **124 c** (1911).
4. Onnes, H. K., „Leiden Comm.", **133 a** (1913).
5. Onnes, H. K., Tuyn W., „Leiden Comm.", **160 b** (1922); Suppl. 50 a (1924).
6. Grassman, P., „Phys. Zts.", **37**, 569 (1936).
7. File, A., Mills, R., „Phys. Rev. Letts.", **10**, 93 (1963).
8. Maxwell, E., „Phys. Rev.," **78**, 477 (1950).
9. Reynolds, A. și col. „Phys. Rev.", **78**, 487 (1950).
10. Lock, J. M., Pippard, A. B., Shoenberg, D., „Proc. Camb. Phil. Soc.", **47**, 811 (1951)
11. Biondi, M. A., Forester, A. T., Garfunkel, M. P., Satterthwaite, C. B., „Rev. Mod. Phys.", **30**, 1109 (1958).
12. Gorter, C. J., Casimir, H. G., „Phys. Z.", **35**, 963 (1934); „Z. Techn. Phys.", **15**, 539 (1934).
13. London, F., London, H., „Proc. Roy. Soc. Lond.", **A 149**, 71 (1935).
14. Doll, R., Näbauer, M., „Phys. Rev. Letts.", **7**, 51 (1961).
15. Deaver, B. S. Jr., Fairbank, W. M., „Phys. Rev. Letts.", **7**, 43 (1961).
16. Pippard, A. B., „Proc. Roy. Soc." (London), **A 216**, 547 (1953).
17. Chambers, R. G., „Proc. Roy. Soc." (London), **A 65**, 458 (1952).
18. Ginsburg, V. L., Landau, L. D., „J. Expt. Theoret. Phys." (U.R.S.S.), **20**, 1064 (1950).
19. Landau, L. D., Lifshitz, E. M., *Statical Mechanics*, Oxford, Pergamon Press, 1950.
20. Fröhlich, H., „Phys. Rev." **79**, 845 (1950).
21. Cooper, L. N., „Phys. Rev.", **104**, 1189 (1956).
22. Bardeen, J., Cooper, L. M., Schrieffer, J. P., „Phys. Rev.", **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957).
23. Giaever, I., „Phys. Rev. Letts.", **5**, 147, 464 (1960).

Capitolul 13

SUBSTANȚE DIAMAGNETICE

13.1. Noțiuni introductive

Magnetismul, proprietate generală a substanțelor, are la bază momentele magnetice permanente sau momentele magnetice induse ale electronilor, ionilor, nucleelor și a altor particule elementare. Între momentele cinetice ale particulelor $\vec{\mathcal{M}}$ și momentele lor magnetice $\vec{\mu}$ există relația

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{\mathcal{M}}, \tag{13.1}$$

unde γ este raportul magnetomecanic. Dintre momentele magnetice ale microparticulelor vom aminti:

a) momentul magnetic elementar sau unitatea de moment magnetic al particulelor este magnetonul Bohr-Procopiu, μ_{B-P},

$$\mu_{B-P} = \frac{h}{4\pi} \frac{e}{m_e} = 9{,}273 \cdot 10^{24}\ \mathrm{A \cdot m^2}; \tag{13.2}$$

b) momentul magnetic al electronului,

$$\mu_{\text{orbital}} = \mu_{B-P} l, \tag{13.3}$$

unde l este numărul cuantic orbital (cinetic);

c) momentul magnetic de spin, datorită momentului cinetic al electronului în jurul axei proprii,

$$\mu_{\text{spin}} = -2\mu_{B-P} S, \tag{13.4}$$

unde S este numărul cuantic de spin;

d) momentul magnetic nuclear,

$$\mu_{\text{nuclear}} = \gamma \hbar I_N = \frac{e}{4\pi} \frac{h}{M_N} I_N = \mu_{B-P} I_N. \tag{13.5}$$

Operatorul momentului magnetic se exprimă prin

$$\hat{\mu} = -\mu_{B-P}(\vec{l} + 2\vec{S}). \tag{13.6}$$

Pentru un sistem de particule identice, de exemplu pentru electronii unui atom, operatorul momentului magnetic total, se obține din relația

$$\hat{\vec{\mu}} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\vec{\mu}}_i = -\mu_{B-P} \sum_{i=1}^{N} (\vec{l}_i + 2\vec{S}_i) = -\mu_{B-P} (\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (13.6,a)$$

Momentul magnetic $\vec{\mu}$ al sistemului se calculează ca media cuantică și statică a operatorului $\hat{\vec{\mu}}$ respectiv. De obicei operatorul momentului magnetic se exprimă prin momentul cinetic total, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, sub forma

$$\hat{\vec{\mu}} = -\mu_{B-P} (\vec{L} + 2\vec{S}) = -g\mu_{B-P} \vec{J}, \quad (13.7)$$

unde g este factorul Landé sau factorul de despicare spectroscopică și este dat de expresia

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1),}$$

folosindu-se relațiile : $\vec{J}^2 = J(J+1)$; $\vec{L}^2 = L(L+1)$; $\vec{S}^2 = S(S+1)$.

Dintre mărimile magnetice, mai des folosite, amintim :

— intensitatea de magnetizare sau magnetizația, $\vec{M}$, care reprezintă momentul magnetic al unității de volum,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i = \frac{\vec{\mu}}{V}; \quad (13.8)$$

— susceptibilitatea magnetică χ — este numeric egală cu magnetizația $\vec{M}$ în cîmpul exterior unitate,

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B}; \quad (13.9)$$

— energia în cîmp magnetic exterior a momentului magnetic,

$$W = g\mu_{B-P} \langle \vec{J} \cdot \vec{B} \rangle = -\vec{\mu}\vec{B} = -V\vec{M} \cdot \vec{B}. \quad (13.10)$$

În unele substanțe interacțiunea momentelor magnetice fiind slabă, momentele magnetice sînt orientate la întîmplare, încît corpul în ansamblu prezintă un moment magnetic rezultant nul, în absența cîmpului extern și la orice temperatură. Din această categorie fac parte corpurile diamagnetice și paramagnetice. În alte corpuri există, sub o anumită temperatură, o ordonare magnetică și chiar în lipsa cîmpului extern, momentul magnetic rezultant este diferit de zero. Din această categorie fac parte substanțele feromagnetice, antiferomagnetice și ferimagnetice.

Substanțele diamagnetice sînt caracterizate printr-o susceptibilitate magnetică negativă $\chi < 0$, care este determinată de modificarea mișcării orbitale a electronilor legați de nucleu. Acest tip de diamagnetism este cunoscut sub numele de diamagnetism orbital — diamagnetism Langevin. Diamagnetismul Landau sau diamagnetismul electronilor liberi este provocat de mișcarea electronilor liberi din substanțele respective sub acțiunea unui cîmp magnetic extern.

Diamagnetismul orbital se pune în evidență mai ușor la atomii gazelor inerte, la ionii cu orbitele electronice interioare complete și la cristalele dielectrice.

Diamagnetismul Landau se manifestă mai ales la metalele neferomagnetice, dintre care amintim: Cu, Ag, Au, Be, Zn, Ga, In, Pb, As etc. și la unii semiconductori Ge, α—Sn, Si ș.a.

Diamagnetismul unor săruri solide sau în soluții cuprinde în proporții diferite cele două tipuri principale de diamagnetism denumite mai sus, între care se manifestă o interacțiune foarte slabă. Diamagnetismul molecular s-a studiat mai mult la moleculele cu legături ionice și cu legături covalente care prezintă unele particularități.

13.2. Diamagnetismul orbital. Teoria clasică a lui Langevin

În atom electronii se mișcă în jurul nucleului pe orbite închise și în lipsa unui cîmp magnetic extern ($\vec{B} = 0$), se poate scrie

$$m\omega_0^2 \vec{r} = \frac{e^2}{r^3}\vec{r}, \tag{13.11}$$

făcînd excepție de factorul $\frac{1}{4\pi}$. În prezența unui cîmp extern $\vec{B} \neq 0$, acționează și forța Lorentz, iar electronul își modifică traiectoria inițială,

$$m\omega^2\vec{r} = \frac{e^2}{r^3}\vec{r} - e\omega(\vec{r} \times \vec{B})$$

sau

$$\omega^2 + \frac{e}{m}\omega B - \frac{e^2}{mr^3} = 0,$$

de unde rezultă

$$\omega = -\frac{e}{2m}B \pm \sqrt{\frac{e^2}{4m^2}B^2 + \frac{e^2}{mr^3}}$$

sau

$$\omega = -\frac{1}{2}\frac{e}{m}B \pm \sqrt{\frac{e^2}{4m^2}B^2 + \omega_0^2}$$

fiindcă din (13.11) se obține

$$\frac{e^2}{mr^3} = \omega_0^2.$$

În cîmpuri slabe, $\omega_0^2 \gg \frac{e^2}{4m^2}B^2$ și rezultă

$$\omega = \pm\omega_0 - \Delta\omega. \tag{13.12}$$

Momentul magnetic indus prin modificarea pulsației, fenomen denumit de unii fizicieni efectul diamagnetic, este dat de relația

$$\mu_{dia} = -S\Delta i = Se\Delta\nu = -Se\frac{\Delta\omega}{2\pi}.$$

Raza medie $\bar{\rho}$ a proiecțiilor unei orbite electronice, cu diferite orientări, pe un plan perpendicular pe direcția cîmpului $\vec{B}$ — axa z, are valoarea

$$\bar{\rho}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2,$$

iar pentru depărtarea medie $\bar{r}$ a electronului față de nucleu avem relația

$$\bar{r}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2.$$

În simetria sferică

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2$$

și rezultă

$$\bar{\rho}^2 = 2\bar{x}^2,$$

$$\bar{r}^2 = 3\bar{x}^2,$$

deci

$$\bar{\rho}^2 = \frac{2}{3}\bar{r}^2.$$

Revenind la μ_{dia}, rezultă

$$\mu_{dia} = -\frac{e^2}{4m}B\bar{\rho}^2$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$\mu_{dia} = -\frac{e^2}{6m} B\langle r^2\rangle. \tag{13.13}$$

Pentru un număr N de atomi pe unitatea de volum, fiecare atom având Z electroni, relația (13.13) devine

$$M^V_{dia} = \mu_0 N \mu_{dia} = -\frac{\mu_0 e^2 N B}{6m} \sum_{i=1}^{Z} \langle r_i^2\rangle \tag{13.14}$$

și rezultă relația

$$\chi^V_{dia} = \frac{M^V_{dia}}{B} = -\frac{\mu_0 e^2 N}{6m} \sum_{i=1}^{Z} \langle r_i^2\rangle, \tag{13.15}$$

cunoscută sub numele de ecuația lui Langevin [1]. Relația (13.15) definește susceptibilitatea diamagnetică a unității de volum din substanța respectivă, adică susceptibilitatea diamagnetică volumică cu dimensiunea unitate.

Pentru un kilomol de substanță, relația (13.15) devine

$$\chi^{kmol}_{dia} = -\frac{\mu_0 e^2 N_A}{6m} \sum_{i=1}^{Z} \langle r_i^2\rangle, \tag{13.15,a}$$

care se exprimă în $\frac{m^3}{kmol}$ sau $\frac{cm^3}{mol.}$. Susceptibilitatea diamagnetică a unității de masă, numită susceptibilitate diamagnetică specifică sau susceptibilitate de masă, se măsoară în $\frac{m^3}{kg}$ sau $\frac{cm^3}{g}$, și este dată de relația

$$\chi^M_{dia} = -\frac{\mu_0 e^2 N_{(M)}}{6m} \sum_{i=1}^{Z} \langle r_i^2\rangle. \tag{13.15,b}$$

Între aceste mărimi avem relațiile

$$\chi^M_{dia} = \frac{\chi^V_{dia}}{\rho}, \ \rho - \text{densitatea}; \tag{13.15,c}$$

$$\chi^{kmol}_{dia} = \chi^M_{dia} \cdot \mu_m, \ \mu_m - \text{masa molară}.$$

Pentru un kilomol de substanță, considerînd $\langle r^2\rangle$ aproximativ egal cu pătratul razei Bohr, $\langle r^2\rangle \simeq 10^{-20}\ m^2$, și $Z = 1$, rezultă

$$\chi_{dia} = -3{,}6 \cdot 10^{-8} \frac{m^3}{kmol}.$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

Teoria clasică a diamagnetismului orbital este corectă numai dacă suma $\sum_i \langle r_i^2 \rangle$ are o valoare staționară stabilă. După Van Leeuwen-Terlețki [2, 3] un ansamblu de sarcini electrice în mișcare, sub influența unui cîmp magnetic constant, prezintă un moment magnetic rezultant, egal cu zero după considerațiile electrodinamiicii clasice. Relațiile obținute pentru susceptibilitatea diamagnetică rămîn valabile dacă se ia în considerație natura cuantică a atomilor.

13.3. Teoria cuantică a diamagnetismului orbital

Teoria cuantică a diamagnetismului a fost elaborată de Van Vleck [4] și de Pauling [5].

Hamiltonianul potențialului unui electron într-o simetrie sferică ca cea atomică neperturbată este de forma

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V_{(r)} + \frac{\mu_0^2 e^2 H^2}{8m} \langle |x^2 + y e^2| \rangle. \tag{13.16}$$

Ultimul termen reprezintă energia în cîmpul magnetic la tranziția din starea n în starea energetică m,

$$E' = \frac{\mu_0^2 e^2 H^2}{8m} \langle nm | x^2 + y^2 | nm \rangle.$$

Datorită simetriei sferice, în starea nedegenerată, se poate scrie

$$\langle nm | x^2 + y^2 | nm \rangle = \frac{2}{3} \langle nm | r^2 | nm \rangle.$$

Magnetizarea indusă μ_{dia} este dată de relația

$$\mu_{dia} = -\frac{\partial E'}{\partial(\mu_0 H)} = -\frac{\mu_0 e^2 H}{6m} \langle nm | r^2 | nm \rangle.$$

Pentru cei N atomi pe unitatea de volum cu cîte Z electroni fiecare rezultă

$$M_{dia}^V = -\frac{\mu_0 e^2 N H}{6m} \sum_{k=1}^{Z} \langle nm | r_k^2 | nm \rangle$$

și pentru susceptibilitatea diamagnetică volumică se obține

$$\chi_{dia}^V = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{\mu_0 e^2 N}{6m} \sum_{k=1}^{Z} \langle nm | r_k^2 | nm \rangle. \tag{13.17}$$

Relația (13.17) este identică cu (13.15), numai că $\langle r_k^2 \rangle$ este calculat după legile mecanicii cuantice.

Datorită însă interacțiunilor dintre atomii substanței, condiția de simetrie sferică nu mai este îndeplinită și în acest caz în relația (13.17) apare un al doilea termen, de forma

$$\chi^{V}_{dia} = -\frac{\mu_0 e^2 N}{6m} \sum_{k=1}^{Z} \langle nm | r_k^2 | nm \rangle + 2N \sum_{n'} \frac{|\langle n | M_z^{(0)} | n' \rangle|^2}{E^{(0)}_{n'} - E^{(0)}_{n}}, \tag{13.18}$$

unde $\langle n | M_z^{(0)} | n' \rangle$ este elementul de matrice al operatorului momentului magnetic, pentru stările neperturbate, iar $E^{(0)}_{n'}$ și $E^{(0)}_{n}$ sînt energiile stărilor n' și n, neperturbate. Din relația (13.18) rezultă că în substanțele diamagnetice, pe lîngă diamagnetismul indus sau diamagnetismul de precesie, apare și un magnetism de polarizare, cu caracter de paramagnetism.

„Paramagnetismul de polarizare" din substanțele diamagnetice a fost prevăzut și pus în evidență experimental de către Van Vleck [6], de aceea unii fizicieni îl denumesc „paramagnetism Van Vleck". Paragmagnetismul de polarizare nu depinde de temperatură și se pune în evidență mai ușor la molecule.

13.4. Diamagnetismul molecular

Majoritatea moleculelor care conțin un număr par de electroni sînt diamagnetice, deoarece ele conțin pături electronice complete, fiind neutre din punct de vedere magnetic în cîmp extern nul. În cazul moleculelor diamagnetice tipice, spinul rezultant al tuturor electronilor este nul și momentul orbital rezultant este de asemenea nul. Susceptibilitatea acestor molecule este dată de relația (13.17) și prezintă un diamagnetism indus. Inițial în calculele susceptibilității diamagnetice s-a neglijat efectul paramagnetic provocat de rotația moleculelor, considerîndu-se că acesta ar fi compensat de efectul diamagnetic.

Cu ajutorul spectrometriei RMN și RES s-au făcut măsurători precise de momente magnetice de rotație ale moleculelor, punîndu-se în evidență contribuția paramagnetismului de polarizare Van Vleck la diamagnetismul moleculelor. La moleculele poliatomice susceptibilitatea diamagnetică prezintă o anizotropie care este pusă în evidență mai ușor la compușii aromatici.

Anizotropia diamagnetică se explică prin existența electronilor colectivizați, a căror contribuție la magnetismul indus este mai mare în comparație cu cel al electronilor din atomii în stare normală.

13.5. Diamagnetismul electronilor liberi. Diamagnetismul Landau

Diamagnetismul electronilor liberi apare ca un efect cuantic provocat de modificarea nivelelor de energie ale electronilor liberi, sub acțiunea cîmpului magnetic exterior $\vec{B}$. Van Leeuwen și Terleţki [2,3] ajung la concluzia că după mecanica clasică susceptibilitatea magnetică a gazului electronic trebuie să fie nulă, deoarece momentele magnetice induse sînt compensate de momentele magnetice ale electronilor reflectați de frontierele probei.

Pentru a deduce relația magnetizării și susceptibilității diamagnetice se folosește relația potențialului termodinamic $-\Omega$, care poate fi dedusă pe cale termodinamică sau statistică. Vom urma calea statistică, după care avem

$$\Omega = -K_B T \sum_{\alpha} \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{E_\alpha - \mu}{K_B T}\right)\right]. \qquad (13.19)$$

Sumarea se face după toate stările electronice în cîmpul magnetic, definite prin $\alpha(n, k_y, k_z)$. E_α este dată de relația de cuantificare a energiei electronilor în cîmpul magnetic $\vec{B}$,

$$E(n, k_y, k_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2, \qquad (13.20)$$

unde ω_0 este pulsația ciclotronică a electronilor în jurul cîmpului $\vec{B}$.

Nivelurile energetice corespunzătoare lui $n(0, 1, 2, \ldots)$ se numesc niveluri Landau. Indicii de stare sînt (n, k_y, k_z) și în spațiul vectorilor de undă din rețeaua reciprocă, devin (n, g_y, g_z) pentru că $k_y = \left(\frac{2\pi}{L_y}\right) g_y$ și $k_z = \left(\frac{2\pi}{L_z}\right) g_z$. În acest caz se poate scrie

$$\sum_n \sum_{g_y} \sum_{g_z} F(E, k_y, k_z) = \sum_n \sum_{g_y} \sum_{g_z} F(E, k_z) = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{e}{\hbar} B \int F(E, k_z) \mathrm{d}k_z;$$

s-a înlocuit suma prin integrală, deoarece k_z variază practic continuu. Pentru potențialul termodinamic Ω, rezultă

$$\Omega = -\frac{V}{2\pi^2} K_B T \frac{e}{\hbar} B \sum_{n=0}^{n_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k_z \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\frac{E(n, k_z) - \mu}{K_B T}}\right) \qquad (13.20)$$

sau

$$\Omega = -\frac{V}{\pi^2} K_B T \frac{e}{\hbar} B \sum_{n=0}^{n_0} \int_{0}^{\infty} \mathrm{d}k_z \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\frac{E(n, k_z) - \mu}{K_B T}}\right), \qquad (13.20, \text{a})$$

unde n_0 este valoarea maximă a lui n, care se poate calcula. Folosim relația

$$dk_z = \frac{dk_z}{dE(n,k_z)}\, dE(n', k_z), \tag{13.21}$$

care devine

$$dk_z = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{dE\,(n', k_z)}{2\sqrt{E(n,k_z) - \hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)}} \tag{13.22}$$

Se trece de la integrarea după k_z la integrarea după $E = E(n, k_z)$ și rezultă

$$\Omega = -\frac{K_B T}{\pi^2}\frac{e}{\hbar^2} V \cdot B \sum_{n=0}^{n_0}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \int_{\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)}^{\infty} \ln\left(1+e^{-\frac{E-\mu}{K_B T}}\right) \times$$

$$\times \frac{dE}{2\sqrt{E-\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)}} \tag{13.23}$$

Printr-o integrare prin părți, se obține

$$\Omega = -\frac{V}{\pi^2}\frac{e}{\hbar} B\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \sum_{n=0}^{n_0} \int_{\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)}^{\infty} \frac{\sqrt{E-\hbar\omega_c(n+1/2)}}{e^{\frac{E-\mu}{K_B T}}+1}\, dE. \tag{13.24}$$

Această expresie poate fi particularizată pentru cazul metalelor ca sisteme degenerate și pentru cazul semiconductorilor ca sisteme nedegenerate.

A) **Metale.** Funcția de distribuție Fermi-Dirac poate fi aproximată cu o funcție treaptă cu $\mu_{T=0} = E_F$. În acest caz pentru potențialul termodinamic rezultă

$$\Omega = -\frac{V}{\pi^2}\frac{e}{\hbar} B\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \sum_{n=0}^{n_0} \int_{\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)}^{\infty} \sqrt{E-\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)}\, dE. \tag{13.25}$$

Se pune condiția ca mărimea de sub radical să fie pozitivă, de unde rezultă

$$E_F = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{13.26}$$

și se obține

$$n_0 = \frac{E_F}{\hbar\omega_c} - \frac{1}{2}. \tag{13.26'}$$

La ultimul termen al sumei limitele integralei devin identice și integrala este nulă, deci sumarea are loc până la $n_0 - 1$,

$$\Omega = -\frac{2V}{3\pi^2}\frac{e}{\hbar}B\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\sum_{n=0}^{n_0-1}\left[E_F - \hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]^{3/2}. \tag{13.27}$$

Suma după n se poate exprima cu o integrală, conform formulei lui Euler,

$$\sum_{n=0}^{n_0-1} f\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_0^{n_0} f(x)\,dx - \frac{1}{2n}f'(x)\Big|_0^{n_0}. \tag{13.28}$$

Pentru Ω rezultă

$$\Omega = -\frac{2}{15}\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E_F^{5/2} + \frac{1}{12}\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot E_F^{1/2}\,\mu_{B-P}B^2. \tag{13.29}$$

Magnetizarea M este dată de relația

$$M_{dia} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial B}\right)_{T,V\mu}, \tag{13.30,a}$$

și susceptibilitatea χ_{dia},

$$\chi_{dia} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial B^2}\right)_{T,V,\mu}\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{T,V,\mu}, \tag{13.30,b}$$

În cazul de față, pentru susceptibilitatea diamagnetică a electronilor liberi (de conducție) sau susceptibilitatea Landau, rezultă

$$\chi_L = -\frac{1}{6\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mu_{B-P}E_F. \tag{13.31}$$

Deoarece concentrația electronilor liberi la temperaturi coborîte este dată de relația

$$n = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2mE_F}{\hbar^2}\right)^{3/2},$$

pentru χ_L se obține

$$\chi_L = -\frac{1}{2}\frac{\mu_{B-P} n}{E_F}. \qquad (13.31,a)$$

Diamagnetismul electronilor liberi din metale nu depinde de temperatură, ci depinde de mărimile n, μ_{B-P} și E_F, cu semnificațiile lor.

B) **Semiconductori.** În cazul semiconductorilor, care constituie sisteme nedegenerate, vom da doar relația pentru χ_L,

$$\chi_L = -\frac{\mu_{B-P} n}{3K_B}\cdot\frac{1}{T}, \qquad (13.32)$$

de unde rezultă că χ_L depinde de T.

13.6. Regula lui Pascal

Pe baza analizei multor date experimentale obținute pentru χ_{dia}, la o serie de compuși moleculari, Pascal [7] propune o formulă empirică

$$\chi_{dia} = \sum_A n_A \chi_A^{dia} + \lambda, \qquad (13.33)$$

unde n_A este numărul de atomi din moleculă, χ_A^{dia} reprezintă susceptibilitatea atomică a acestor atomi, iar λ este un factor de corecție care poate fi pozitiv sau negativ, după natura legăturii chimice din moleculă. După Pascal o legătură dublă trebuie să micșoreze diamagnetismul cu o cantitate mai mare decît cea triplă.

În încheierea acestui capitol dăm cîteva valori pentru χ_{dia} (tabelul 13.1).

Tabelul 13.1

Substanța	$-\chi_{dia}\left(\frac{m^3}{kmol}\right)$ calculat	$-\chi_{dia}\left(\frac{m^3}{kmol}\right)$ experimental
He	$2{,}33\cdot10^{-8}$	$2{,}40\cdot10^{-8}$
Ne	$7{,}16\cdot10^{-8}$	$8{,}37\cdot10^{-8}$
Ar	$23{,}7\cdot10^{-8}$	$24{,}5\cdot10^{-7}$
Kr	$29{,}2\cdot10^{-8}$	$28\cdot10^{-8}$
Xe	$54\cdot10^{-8}$	$55{,}4\cdot10^{-8}$
Na	$6{,}1\cdot10^{-8}$	$4{,}2\cdot10^{-8}$
Rb	$25\cdot10^{-8}$	$22\cdot10^{-8}$
Cs	$38\cdot10^{-8}$	$35\cdot10^{-8}$
Li	$0{,}70\cdot10^{-8}$	$0{,}75\cdot10^{-8}$

1. Langevin P., „Ann. Chim. Phys.", 5, 70, 1905 ; „J. de Phys." 4, 678 (1905).
2. Van Leeuwen J. A., „J. Phys. et Radium", (6), 2, 361 (1921).
3. Terletki I. P., „J.E. T.F.", 9, 796, (1939).
4. Van Vleck, J. H., „Proc. Nat. Acad. Am.", 12, 662 (1926) ; „Phys. Rev.", 29, 727 (1927).
5. Pauling, L., „Proc. Roy. Soc.", A 114, 181 (1927).
6. Van Vleck, J. H., *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, University Press, 1932.
7. Pascal, P., „Ann. Chim. Phys.", 19, 5 (1910) ; 25, 289 (1912) ; 29, 218 (1913).

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PARAMAGNETISMUL

14.1. Introducere

Substanțele paramagnetice posedă momente magnetice permanente, $\chi_p > 0$. Paramagnetismul se întîlnește la :

— atomii, moleculele sau defectele de rețea cu un număr impar de electroni

— atomii și ionii liberi cu o pătură electronică interioară incompletă, ca de exemplu : elementele din grupa de tranziție, care sînt : Ti^{3+}, V^{4+}, V^{3+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{2+} Mn^{3+}, Mn^{1+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} ; grupa pămînturilor rare, care cuprinde : La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{2+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+} și actinidele : Th^{2+}, Pa^{2+}, Np^{2+}, Pu^{2+}, Am^{2+}, Cm^{2+}, Bk^{2+}, Cf^{2+}, Es^{2+}, Fm^{2+}, Md^{2+}, No^{2+} și Lr^{2+} ;

+ unii compuși cu un număr par de electroni ;

+ metale.

14.2. Paramagnetismul electronilor legați de atom. Paramagnetismul Langevin

Teoria clasică a paramagnetismului a fost dată de către Paul Langevin [1] în 1905, după ce în 1895 Pierre Curie stabilise relația

$$\chi_p = \frac{C}{T}. \tag{14.1}$$

Se consideră un ansamblu de momente magnetice atomice, care nu interacționează și care sînt supuse acțiunii unui cîmp magnetic exterior. Langevin tratează pentru prima dată orientarea momentelor magnetice atomice sau moleculare, sub acțiunea simultană a unui cîmp magnetic exterior și a mișcării de agitație termică, fiind primul care aplică în calcule formula de distribuție a lui Boltzmann.

După statistica clasică, momentele magnetice, fără interacțiune, se pot orienta după orice direcție. În cîmpul magnetic $\vec{H}$, momentul magnetic al atomului $\vec{\mu}$ va avea energia $-\vec{\mu}_i \cdot \vec{H}$. La magnetizarea totală a substanței vor contribui proiecțiile momentului magnetic

pe direcția cîmpului magnetic, $\mu \cos \theta$. Probabilitatea ca momentul magnetic $\vec{\mu}$ să aibă energia $\mu H \cos \theta$ este dată de exponențiala

$$\exp\left[\frac{\mu H \cos \theta}{K_B T}\right].$$

Numărul de atomi dn al căror moment magnetic este cuprins într-un unghi solid $d\omega$ este proporțional cu $d\omega$,

$$dn = C \exp\left[\frac{\mu H \cos \theta}{K_B T}\right] d\omega. \tag{14.2}$$

Pentru o zonă de pe sferă cu deschiderea ω, vom avea

$$\omega = 2\pi (1 - \cos \theta)$$

și

$$d\omega = 2\pi \sin \theta \, d\theta,$$

deci

$$dn = 2\pi C \exp\left[\frac{\mu H \cos \theta}{K_B T}\right] \sin \theta \, d\theta \tag{14.3}$$

sau

$$n = 2\pi C \int_0^{\pi} \exp\left[\frac{\mu H \cos \theta}{K_B T}\right] \cdot \sin \theta \, d\theta.$$

Se fac notațiile : $\frac{\mu H}{K_B T} = \alpha$, $\cos \theta = x$ și $dx = -\sin \theta \, d\theta$, și rezultă

$$n = 2\pi C \int_{-1}^{+1} e^{\alpha x} \, dx$$

și :

$$n = \frac{2\pi C}{\alpha} (e^{\alpha} - e^{-\alpha}),$$

de unde se obține

$$C = \frac{n\alpha}{2\pi(e^{\alpha} - e^{-\alpha})}. \tag{14.4}$$

Magnetizația M produsă prin orientarea în direcția cîmpului a celor n atomi cu momentele magnetice $\vec{\mu}$ va fi

$$M = \int \mu \cos \theta \, dn$$

sau

$$M = 2\pi\,\mu\,C\int_{-1}^{+1} x\,e^{ax}\,dx,$$

de unde rezultă

$$M = 2\pi\mu\,C\left[\frac{e^a + e^{-a}}{a} - \frac{e^a - e^{-a}}{a^2}\right]$$

sau încă

$$M = 2\pi\,\mu\,\frac{na}{2\pi(e^a - e^{-a})}\left[\frac{e^a + e^{-a}}{a} - \frac{e^a - e^{-a}}{a^2}\right];$$

în final,

$$M = \mu n\left[\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}\right].$$

Dar,

$$\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} = \operatorname{cth} a,$$

deci

$$M = \mu n\left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a}\right).$$

Deoarece $\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = L(a)$, adică funcția lui Langevin, în final rezultă

$$M = \mu n L(a). \tag{14.5}$$

În cîmpuri $\vec{H}$ mici și la temperaturi normale (T ridicat), avem

$$\mu H \ll K_B T$$

și în acest caz funcția lui Langevin se dezvoltă în serie,

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} + \dots$$

Oprindu-ne la primul termen, rezultă

$$M = \mu\,n\frac{a}{3} = \frac{n\mu^2}{3K_B}\cdot\frac{H}{T} \tag{14.6}$$

și

$$\chi_{\text{para}}^{\text{atomic}} = \frac{n\mu^2}{3K_B}\cdot\frac{1}{T} = \frac{C}{T}.$$

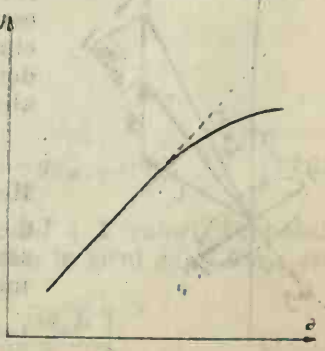


Fig. 14.1

Am ajuns la legea lui Curie, stabilită pe cale experimentală, unde $C = \frac{n\mu^2}{3K_B}$.

Modul cum variază funcția Langevin $L(a)$ cu a este dat în figura 14.1.

14.3. Cuplajul spin-orbită. Cuantificarea spațială

Se consideră modelul vectorial al atomului, în care are loc un cuplaj între momentele cinetice de spin și cel orbital, de tipul Russel-Saunders. Considerențele teoretice respectă regulile de selecție date de Hund în 1925, pentru modelul vectorial al atomului. Regulile de selecție date de Hund sînt:

1) spinul rezultant $\vec{S}$ ia valoarea maximă admisă de principiul lui Pauli, $\vec{S} = \vec{S}_{max}$;

2) momentul cinetic orbital ia valoarea maximă corespunzătoare spinului, $\vec{L} = \vec{L}_{max}$;

3) momentul cinetic total $\vec{J}$ ia valorile: $J = |L - S|$, pentru păturile electronice mai puțin de jumătate ocupate cu electroni, $J = |L + S|$, pentru cazul cînd păturile electronice sînt ocupate cu electroni mai mult de jumătate, și $J = S$, $L = 0$, pentru cazul cînd păturile electronice sînt ocupate pe jumătate cu electroni.

Deoarece $J = L + S$, avem

$$J^2 = (L + S)^2 = L^2 + S^2 + 2\ (L \cdot S).$$

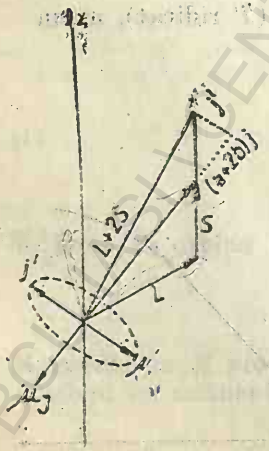


Fig. 14.2

Datorită cuplajului $(\vec{L}, \vec{S})$, vectorii $\vec{L}$ și $\vec{S}$ execută o mișcare de precesie în jurul lui $\vec{J}$, rămînînd constanți în mărime, dar nu și în direcție. Acest tip de cuplaj Russel-Saunders este schițat în figura 14.2. Sub acțiunea unui cîmp magnetic extern, acest tip de cuplaj determină apariția unui moment magnetic atomic, $\vec{\mu}$,

$$\vec{\mu} = -\mu_{G-P}(\vec{L} + 2\vec{S}) \qquad (14.7)$$

Momentul magnetic $\vec{\mu}$, rezultat din mișcarea de precesie a lui $\vec{L}$ și $\vec{S}$ în jurul lui $\vec{J}$, prezintă o variație în timp, care se poate exprima prin

$$\vec{L} = a\vec{J} - \vec{J}',$$
$$\vec{S} = b\vec{J} + \vec{J}'.$$

Deci

$$\vec{\mu} = -\mu_{B-P}(\vec{a}J - \vec{J}') + 2(b\vec{J} + \vec{J}')$$

sau

$$\vec{\mu} = -\mu_{B-P}[(a+2b)\vec{J} + \vec{J}'],$$

sau încă

$$\vec{\mu} = -\mu_{B-P}(a+2b)\vec{J} - \mu_{B-P}\vec{J}'.$$

Această relație se poate scrie sub forma

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_J + \vec{\mu}', \tag{14.8}$$

unde

$$\vec{\mu}_J = -\mu_{B-P}(a+2b)\vec{J}, \tag{14.8.a}$$

$$\vec{\mu}' = -\mu_{B-P}\vec{J}. \tag{14.8.b}$$

Mărimile a și b sînt date de expresiile

$$a = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)}\right], \tag{14.9.a}$$

$$b = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}\right], \tag{14.9.b}$$

iar $a + 2b = g$ — factorul Landé a cărui expresie este cunoscută. Magnetizarea permanentă, deci momentul magnetic al atomului, $\vec{\mu}_J$ este

$$\vec{\mu}_J = -\mu_{B-P}(a+2b)\vec{J} = -g \cdot \mu_{B-P} \cdot \vec{J}. \tag{14.10}$$

Energiile posibile ale lui $\vec{\mu}_J$ în cîmpul $\vec{B}$, sînt date de relația

$$W = -g\,\mu_{B-P} JB \cos\theta. \tag{14.11}$$

Cu cuantificarea spațială,

$$\cos\theta = \frac{m_J}{J},$$

avem

$$W = -g\,\mu_{B-P} JB\,\frac{m_J}{J} = -g\mu_{B-P} Bm_J, \tag{14.12}$$

unde $m_J = +J, J-1, \ldots 0 \ldots J$, adică: $2J+1$ valori. Probabilitatea ca μ să aibă valorile energiei cuprinse în șirul $g\mu_{B-P}Bm_J$, este dată de expresia

$$\exp\left[-\frac{W}{K_B T}\right] = \exp\left[\frac{g\mu_{B-P} m_J B}{K_B T}\right]. \tag{14.13}$$

BUJIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Media proiecţiilor lui μ pe direcţia lui $\vec{B}$ este dată de expresia cunoscută

$$\overline{\mu} = \frac{\sum\limits_{m_J=-J}^{J} g\mu_{B-P} m_J \cdot \exp\left[\frac{g\mu_{B-P} m_J B}{K_B T}\right]}{\sum\limits_{m_J=-J}^{J} \exp\left[\frac{g\mu_{B-P} m_J B}{K_B T}\right]}. \tag{14.14}$$

Intensitatea de magnetizare medie $\overline{M}$ depinde de numărul n de atomi (de μ) pe unitatea de volum

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\, n \frac{\sum\limits_{m_J=-J}^{J} m_J \exp\left[\frac{g\mu_{B-P} m_J B}{K_B T}\right]}{\sum\limits_{m_J=-J}^{J} \exp\left[\frac{g\mu_{B-P} m_J B}{K_B T}\right]}. \tag{14.15}$$

Se face notaţia $x = \frac{g\mu_{B-P} B}{K_B T}$ şi se observă că numărătorul expresiei (14.15) este derivata în raport cu x a numitorului,

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\, n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \ln\left[\sum_{m_J=-J}^{J} \mathrm{e}^{m_J x}\right].$$

Suma termenilor progresiei geometrice cu raţia e^{-x} este

$$S = \frac{a_1 - a_n \cdot r}{1 - r}$$

şi expresia lui $\overline{M}$ devine

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\, n \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \ln\left[\frac{\mathrm{e}^{Jx}(1 - \mathrm{e}^{-(2J+1)x})}{1 - \mathrm{e}^{-x}}\right].$$

Se înmulţeşte şi se împarte cantitatea de sub logaritm cu $\mathrm{e}^{x/2}$ şi deoarece $\frac{\mathrm{e}^{x} - \mathrm{e}^{-x}}{2} = \mathrm{sh}\, x$, rezultă

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\, n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \ln\left[\frac{\mathrm{sh}\left(J + \frac{1}{2}\right) x}{\mathrm{sh}\left(\frac{x}{2}\right)}\right]$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau, dacă notăm, $a = J + \frac{1}{2} = \frac{2J+1}{2}$,

$$\overline{M} = g\,\mu_{B-P}\,n\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln\left[\frac{\mathrm{sh}\,(ax)}{\mathrm{sh}\left(\frac{x}{2}\right)}\right],$$

de unde rezultă

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\,n\left[a\,\mathrm{cth}\,(ax) - \frac{1}{2}\,\mathrm{cth}\left(\frac{x}{2}\right)\right]$$

sau

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\,n\left[\frac{2J+1}{2}\,\mathrm{cth}\left(\frac{2J+1}{2}\right)x - \frac{1}{2}\,\mathrm{cth}\left(\frac{x}{2}\right)\right].$$

Se înmulțesc și se împart coeficienții și arcele cu J și se scoate J în factor de la coeficienți

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}n\cdot J\left[\frac{2J+1}{2J}\,\mathrm{cth}\,\frac{J(2J+1)}{2J}\,x - \frac{1}{2J}\,\mathrm{cth}\,\frac{xJ}{2J}\right].$$

Se notează $Y = xJ = \frac{g\mu_{B-P}JB}{K_BT}$ și în final rezultă

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\,nJ\left[\frac{2J+1}{2J}\,\mathrm{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}\right)Y - \frac{1}{2J}\,\mathrm{cth}\left(\frac{Y}{2J}\right)\right].$$

Deoarece funcția Brillouin este

$$B_J(Y) = \frac{2J+1}{2J}\,\mathrm{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}\right)Y - \frac{1}{2J}\,\mathrm{cth}\left(\frac{Y}{2J}\right), \quad (14.16)$$

pentru magnetizarea medie a unității de volum, rezultă

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\,nJ\,B_J(Y). \quad (14.17)$$

La temperaturi ridicate (temperatura mediului ambiant) și în cîmpuri magnetice slabe, funcția Brillouin $B_J(Y)$ se poate descompune în serie

$$B_J(Y) = \frac{J+1}{3J}\,Y - \frac{1}{45}\,\frac{(J+1)\left[(J+1)^2 + J^2\right]}{2J^3}\,Y^3 + \ldots$$

Oprindu-ne la primul termen, rezultă

$$\overline{M} = g\mu_{B-P}\,nJ\left(\frac{J+1}{3J}\right)Y.$$

BCU AS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece $Y = \dfrac{g \cdot \mu_{B-P} JB}{K_B T}$, vom avea

$$\bar{M} = g\mu_{B-P} nJ \left(\frac{J+1}{3J} \right) \frac{g \cdot \mu_{B-P} J \cdot B}{K_B T}$$

sau

$$\bar{M} = \frac{g^2 \mu_{B-P}^2 nJ(J+1)}{3K_B} \cdot \frac{B}{T} \tag{14.18}$$

și

$$\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{atomic}} = \frac{\bar{M}}{B} = \frac{g^2 \mu_{B-P}^2 nJ(J+1)}{3K_B} \cdot \frac{1}{T} \tag{14.19}$$

sau

$$\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{atomic}} = \frac{C}{T}, \tag{14.19, a}$$

unde

$$C = \frac{g^2 \mu_{B-P}^2 nJ(J+1)}{3K_B}. \tag{14.19,b}$$

Magnetizarea atomilor și ionilor paramagnetici poate fi caracterizată și prin numărul efectiv de magnetoni Bohr-Procopiu sau momentul magnetic efectiv, definit prin relația

$$p_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}.$$

Relația (14.19) devine

$$\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{atomic}} = \frac{\mu_{B-P}^2 n p_{ef}^2}{3K_B T}. \tag{14.19,c}$$

Pentru funcția Brillouin avem două cazuri particulare:

a) $J = \infty$, adică numărul proiecțiilor momentelor magnetice pe direcția lui $\vec{B}$ este nelimitat.

$$B_\infty(Y) = \operatorname{cth} Y - \frac{1}{Y} = L(Y)$$

și

$$\bar{M} = g\mu_{B-P} nJL(Y). \tag{14.20}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cîmpuri slabe și temperaturi ridicate, $Y \ll 1$, și se poate scrie

$$L(Y) = \frac{Y}{3} - \frac{Y^3}{45} + \dots$$

și rezultă

$$\bar{M} = g\mu_{B-P}\, n J \frac{Y}{3}$$

sau

$$\bar{M} = \frac{g^2\mu_{B-P}^2\, nJ^2 B}{3K_B T} \qquad (14.21,a)$$

și

$$\overline{\chi}_{\text{para}}^{\text{atomic}} = \frac{g^2\mu_{B-P}^2\, nJ^2}{3K_B} \cdot \frac{1}{T}. \qquad (14.21,b)$$

b) $J = \frac{1}{2}$ și avem o magnetizare datorită numai momentului magnetic de spin,

$$B_{1/2}(Y) = 2\text{cth}\,(2Y) - \text{cth}\,(Y)]$$

sau

$$B_{1/2}(Y) = 2\,\frac{1 + \text{cth}^2(Y)}{2\text{cth}\,(Y)} - \text{cth}\,(Y)$$

sau încă

$$B_{1/2}(Y) = \frac{1}{\text{cth}\,(Y)} = \text{th}(Y). \qquad (14.22)$$

Pentru $Y \to 0$, th(Y) tinde către Y și rezultă

$$\bar{M} = \frac{g^2\mu_{B-P}^2\, nB}{4K_B T}$$

și

$$\overline{\chi}_{\text{para}}^{\text{atomic}} = \frac{g^2\mu_{B-P}^2\, n}{4K_B} \cdot \frac{1}{T}. \qquad (14.23)$$

În toate cazurile considerate mai sus rezultă că susceptibilitatea paramagnetică atomică variază invers proporțional cu temperatura, respectînd legea lui Curie.

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

14.4. Teoria cuantică a paramagnetismului atomic

Teoria cuantică a paramagnetismului a fost dată de Van Vleck [2] în 1932. Sub acțiunea cîmpului magnetic, pe lîngă orientarea momentelor magnetice atomice în direcția cîmpului, cum am considerat în modelele anterioare, mai au loc și modificări ale stărilor energetice atomice. În cele ce urmează nu ne vom ocupa de hamiltonianul complet al sistemului, ci numai de unele cazuri particulare, care sînt confirmate de rezultatele experimentale.

Dacă regulile lui Hund sînt respectate întocmai, atunci păturile electronice incomplete din atomii respectivi au o energie minimă. În acest caz spinii $s_1, s_2, s_3, \ldots, s_n$ și momentele unghiulare orbitale $l_1, l_2, l_3, \ldots, l_n$, sînt cuprinse în valorile spinului total S și a momentului cinetic L. Hamiltonianul energiei este de forma

$$\mathcal{H}_{SL} = \lambda SL \tag{14.24}$$

Numărul cuantic intern J are valorile

$$J = |L - S, L - S| + 1, \ldots, |\,|L + S|.$$

Grupul de valori care corespunde la o valoare a lui J se numește multiplet. În hamiltonian $\lambda < 0$ pentru $J = |L - S|$ și $\lambda > 0$ pentru $J = |L + S|$.

Mișcarea lui S și L în jurul lui J, în cuplajul (SL) este dată de ecuațiile lui Heisenberg,

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{L}}{dt} &= \frac{\lambda}{\hbar}(\vec{S} \times \vec{L}), \\ \frac{d\vec{S}}{dt} &= \frac{\lambda}{\hbar}(\vec{L} \times \vec{S}), \\ \frac{d(\vec{L} + \vec{S})}{dt} &= 0. \end{aligned} \tag{14.25}$$

Lărgimea unui multiplet, adică energia lui, pentru o anumită valoare J, este

$$E_J = \frac{\lambda}{2}[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]. \tag{14.26}$$

Diferența de energie dintre doi multipleți de cea mai joasă valoare este dată de relația

$$\Delta E_J = |\lambda|(J_0 \pm 1), \tag{14.27,a}$$

cu :

$$J_0 \begin{cases} |L - S| \to \lambda < 0, \\ |L + S| \to \lambda > 0. \end{cases} \tag{14.27,b}$$

Diferența dintre energia unui multiplet cu cea mai ridicată energie și respectiv cu cea mai coborîtă energie va fi

$$\frac{\lambda}{2}\,|J_{max}(J_{max}+1)-J_{min}(J_{min}+1)| = \lambda|2LS + \text{minimul } (LS)|. \tag{14.28}$$

Comparînd lărgimea multipleților cu energia agitației termice K_BT, vom avea:

1. *Multipleți înguști* $[h\nu(J,J')\ll K_BT]$ sau $(\Delta_0 \ll K_BT)$. În acest caz vectorul $\vec{L}+2\vec{S}$, care este răspunzător de magnetismul cuplajului Russel-Saunders, rămîne constant în mărime. Energia termică K_BT fiind relativ mare chiar în cîmpuri suficient de intense, cuplajul spin-orbită este rupt, iar paramagnetismul Van Vleck devine neglijabil. Orientările vectorilor $\vec{L}$ și $\vec{S}$ sînt cuantificate independent față de direcția cîmpului, iar media statistică a produsului $\langle\vec{L}\vec{S}\rangle$ devine invariantă față de intensitatea cîmpului.

2. *Multipleți largi* $(\Delta_0 \gg K_BT)$.

Starea normală este starea cu energia cea mai joasă și în atomii cu multipleți largi această stare se stabilește pentru valorile maxime sau minime ale lui $\vec{J}$. În acest caz momentele cinetice $\vec{L}$ și $\vec{S}$ execută o mișcare de precesie lentă în jurul momentului cinetic rezultant $\vec{J}$. Pentru $\overline{\chi}^{\text{atomic}}_{\text{para}}$ rezultă, în condiții de T mari și $\vec{B}$ mici, aceeași relație (14.19),

$$\overline{\chi}^{\text{atomic}}_{\text{para}} = \frac{g^2\mu_{B-P}^2\, nJ(J+1)}{3K_BT}.$$

Această relație este satisfăcută la majoritatea ionilor elementelor din grupa pămînturilor rare. Abaterile de la condițiile amintite duc la apariția unui factor de corecție $\overline{\alpha}$.

14.5. Paramagnetismul elementelor din grupa pămînturilor rare

Sărurile elementelor din grupa pămînturilor rare sînt puternic paramagnetice. Paramagnetismul atomic al acestor substanțe se datorește păturii electronice incomplete $4f$, care este total ecranată de păturile electronice superioare complete. Atomii acestor elemente sînt scoși total de sub influența atomilor vecini și se comportă ca și atomii gazelor rarefiate (ideale). Măsurătorile de susceptibilitate au scos în evidență unele abateri de la legea lui Curie și unele valori

diferite ale momentelor magnetice efective — p_{ef}. Aceste abateri au fost puse pe seama unor impurități care pun în libertate electronii liberi; magnetismul lor modifică starea magnetică a compusului respectiv. Unele substanțe prezintă grupări atomice care formează dipoli magnetici.

14.6. Paramagnetismul ionilor din grupele de tranziție *d*

Elementele la care pătura interioară *d* este incompletă cuprind patru grupe:

a) grupa fierului: de la scandiu la nichel, cu pătura incompletă $3d$;

b) grupa paladiului: de la ytriu la rodiu, cu pătura $4d$ incompletă;

c) grupa platinei: de la lutețiu la platină cu pătura $5d$ incompletă;

d) grupa actinidelor: de la rodiu la uraniu cu pătura $6d$ incompletă.

Deoarece pătura *d* este mai la suprafața atomului decît pătura *f*, ea nu mai este total ecranată față de influențele externe și momentele magnetice efective sînt mai mici decît cele ale atomilor din grupa pămînturilor rare.

O concordanță bună între teorie și experiență se obține în acest caz, dacă se consideră numai contribuția magnetică a spinilor. Sub influența cîmpului cristalin are loc o „înghețare" a momentelor cinetice orbitale. Dacă n reprezintă numărul de electroni neperechi, vom avea

$$p_{ef} = [n(n+2)]^{1/2}. \tag{14.29}$$

La temperaturi joase susceptibilitatea magnetică începe să crească și se poate folosi seria

$$\chi_{para}^{atomic} \approx \frac{C_1}{T} - \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} - \dots$$

Pentru cazul cînd $C_2 \ll C_1$, iar $C_3 = 1$, avem

$$\chi_{para}^{atomic} \simeq \frac{C_1}{T}\left(1 - \frac{C_2}{C_1 T}\right) \approx \frac{C_1}{T - \dfrac{C_2}{C_1}} \approx \frac{C_1}{T - \Delta}. \tag{14.30}$$

Mărimea Δ reprezintă abaterea de la legea lui Curie și se datorește în principiu, după cum s-a mai spus, acțiunii cîmpului cristalin.

14.7. Paramagnetismul de spin al electronilor de conducție

Constatarea pe cale experimentală că χ_{para}^{atomic} la Na nu depinde de temperatură s-a explicat prin contribuția la magnetizare a electronilor liberi de conducție. Dacă electronii liberi din metale s-ar supune legilor mecanicii clasice, ar trebui ca magnetismul acestor metale să depindă în mod pronunțat de temperatură.

Se consideră că electronii liberi formează un gaz ideal căruia i se aplică statistica cuantică antisimetrică și principiul lui Pauli. Într-o celulă elementară, în spațiul fazelor, nu se pot afla mai mult de doi electroni cu spinii antiparaleli.

Considerăm că fiecare electron are un moment magnetic de spin μ_{B-P}. În cîmp magnetic nul ($\vec{B} = 0$) și la 0 K gazul are un moment magnetic total nul. În spațiul stărilor energetice delimitate de energia Fermi $E_F(0)$, vom avea un număr de stări sau un număr de electroni pe unitatea de volum egal cu

$$N = \int_0^{E_F(0)} g(E)\bar{n}(E)\mathrm{d}E, \qquad \ldots \quad (14.31)$$

unde $g(E)$ este densitatea de stări pe unitatea de volum și pe unitatea de energie în intervalul E și $E + \mathrm{d}E$, iar $\bar{n}(E)$ probabilitatea ca aceste stări să fie ocupate.

În starea normală, în absența cîmpului, cele două benzi de energie ale metalului, corespunzătoare electronilor cu spinul sus (↑) și, respectiv, jos (↓), vor fi populate în mod egal avînd fiecare $\frac{N}{2}$ electroni, după cum rezultă din figura 14.3,a. Într-un cîmp B spinii se orientează în sensul și contrar cîmpului, avînd energia

$$E \pm \mu_{B-P}B.$$

Banda de energie se va deplasa cu $+\mu_{B-P}B$ la electronii cu spinii sus (↑) și va coborî cu $-\mu_{B-P}B$ la ceilalți electroni (↓) (fig. 14.3, b).

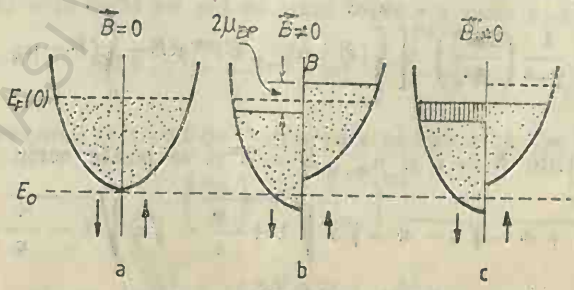


Fig. 14.3

La echilibru energia maximă și nivelul Fermi vor fi aceleași (fig. 14.3, c). Datorită excesului de electroni cu spinul paralel cu $\vec{B}$, ansamblul va prezenta o magnetizare proporțională cu diferența dintre numărul de electroni $N\uparrow$ și $N\downarrow$, ce ocupă cele două benzi,

$$M = \mu_{B-P}\,(N\uparrow - N\downarrow). \tag{14.32}$$

La zero Kelvin, $\bar{n}(E) = 1$, $\pm\,\mu_{B-P}B < E_F(0)$ și cu (14.31) obținem

$$N\uparrow = \frac{1}{2}\int_0^{E_F(0)} g(E + \mu_{B-P}B)\,\mathrm{d}E$$

$$N\downarrow = \frac{1}{2}\int_0^{E_F(0)} g(E - \mu_{B-P}B)\,\mathrm{d}E. \tag{14.32,a}$$

Cu expresia

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2},$$

relațiile (14.32) devin

$$N\uparrow = \frac{1}{2}\int_0^{E_F(0)} \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E + \mu_{B-P}B)^{1/2}\,\mathrm{d}E,$$

$$N\downarrow = \frac{1}{2}\int_0^{E_F(0)} \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2\,m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E - \mu_{B-P}B)^{1/2}\,\mathrm{d}E. \tag{14.33}$$

Din (14.32) rezultă

$$M = \mu_{B-P}\frac{1}{2}\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[\int_0^{E_F(0)}(E+\mu_{B-P}B)^{1/2}\,\mathrm{d}E - \int_0^{E_F(0)}(E-\mu_{B-P}B)^{1/2}\,E\mathrm{d}\right]. \tag{14.34}$$

Facem notațiile $E = \varepsilon$ și $\mu_{B-P}B = a$ și se poate scrie

$$\sqrt{\varepsilon + a} - \sqrt{\varepsilon - a} = \sqrt{\varepsilon}\sqrt{1 + \frac{a}{\varepsilon}} - \sqrt{\varepsilon}\sqrt{1 - \frac{a}{\varepsilon}} =$$

$$= \sqrt{\varepsilon}[(1 + z)^{1/2} - (1 - z)^{1/2}].$$

Pentru $z < 1$, binomul $(1 \pm z)^\alpha$ se dezvoltă

$$(1 \pm z)^\alpha = 1 \pm \frac{\alpha}{1!} z + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!} z^2 \pm \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)}{3!} z^3 + \dots$$

În cazul nostru

$$\sqrt{\varepsilon + a} - \sqrt{\varepsilon - a} = \sqrt{\varepsilon}\, \frac{a}{\varepsilon} = \frac{a}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{\mu_{B-P} B}{\sqrt{E}}.$$

Din (14.34) rezultă

$$\bar{M} = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \mu_{B-P}^2 B \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F(0)} \frac{dE}{\sqrt{E}}.$$

Înmulțim și împărțim cu 2, cantitatea de sub integrală,

$$\bar{M} = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \mu_{B-P}^2 B \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F(0)} (\sqrt{E})',$$

și rezultă

$$\bar{M} = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \mu_{B-P}^2 B \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{1/2}(0)$$

sau

$$\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{electronic}} = \frac{\mu_{B-P}^2}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{1/2}(0). \qquad (14.35)$$

Expresia (14.35) poate fi pusă sub altă formă. La zero Kelvin avem

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \pi^2 \left(\frac{n_F}{L}\right)^2.$$

Un cub cu latura L din spațiul vectorilor de undă cuprinde NL^3 electroni și tot atîtea valori ale energiei proprii. Considerînd că volumul cubului este egal cu cel al unei sfere cu raza n_F;

$$NL^3 = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} n_F^3 = \frac{\pi}{3} n_F^3,$$

unde L reprezintă factorul de degenerare al spinului. De unde rezultă

$$\left(\frac{n_F}{L}\right)^2 = \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3}$$

și

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \pi^2 \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 N)^{2/3}.$$

BCU IAȘI FEMEIL UNIVERSITY LIBRARY

Relația (14.35) devine

$$\chi_{\text{para}}^{\text{electronic}} = \frac{3\mu_{B-P}^2 N}{E_F(0)}; \qquad (14.36)$$

$\chi_{\text{para}}^{\text{electronic}}$ se poate exprima și în funcție de vectorul de undă al stării fundamentale. Se pleacă de la relația

$$E(0) = \frac{\hbar^2}{2m^*} K_0^2.$$

Într-un volum sferic din spațiul vectorilor de undă, numărul de stări energetice este egal cu numărul punctelor reprezentative,

$$n = \text{volumul} \times \text{densitatea de stări},$$

$$n = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} K^3 \frac{G}{(2\pi)^3} = \frac{K^3}{3\pi^2} G.$$

În starea energetică fundamentală, $G \to 1$, iar $K \to K_0$,

$$n = \frac{K_0^3}{3\pi^2}.$$

Sub influența unui cîmp magnetic $\vec{B} \neq 0$, energia electronilor se modifică prin orientarea paralelă și antiparalelă a spinilor față de cîmp. Deci vom avea

$$K' < K_0 \text{ și } K'' > K_0$$

și diferențele

$$K'' - K_0 = K_0 - K' = \varepsilon.$$

Variația de energie a sistemului de spini este dată de relația

$$\Delta E = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*} (K''^2 - K'^2).$$

Cu valorile $K'' = K_0 + \varepsilon$ și $K' = K_0 - \varepsilon$, rezultă

$$\Delta E = \frac{h^2}{2\pi^2 m^*} K_0 \varepsilon.$$

Variația energiei electronilor este egală cu energia de magnetizare a sistemului,

$$\Delta E = 2\mu_{B-P} B$$

sau

$$\frac{h^2}{2\pi^2 m^*} K_0 \varepsilon = 2\mu_{B-P} B,$$

BCUAIȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde rezultă

$$\varepsilon = \frac{4\pi^2 m^* \mu_{B-P} \cdot B}{h^2 K_0},$$

iar magnetizația M va fi

$$\bar{M}_{\text{para}}^{\text{electronic}} = 2\mu_{B-P}\, n\varepsilon.$$

Deci

$$\bar{M}_{\text{para}}^{\text{electronic}} = 2\mu_{B-P} \frac{K_0^3}{3\pi^2} \frac{4\pi^2 m^* \mu_{B-P} B}{h^2 K_0}$$

sau

$$\bar{M}_{\text{para}}^{\text{electronic}} = \frac{2}{3\pi^2} \cdot \frac{\mu_{B-P}^2 m^* K_0^2 B}{\hbar^2}$$

și

$$\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{electronic}} = \frac{2}{3\pi^2} \cdot \frac{\mu_{B-P}^2 m^*}{\hbar^2} K_0^2. \qquad (14.37)$$

Relațiile (14.35), (14.36) și (14.37) sînt echivalente și reprezintă susceptibilitatea paramagnetică a electronilor de conducție. Acest tip de paramagnetism este cunoscut sub numele de paramagnetismul de spin sau paramagnetismul Pauli, deoarece ecuația (14.35) a fost stabilită prima dată de Pauli [3]. Paramagnetismul de spin nu depinde de temperatură. La unele metale se observă o dependență foarte slabă a lui $\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{electronic}}$ de temperatură, datorită unei variații slabe cu temperatura a densităților de stări energetice pe suprafața Fermi. Faptul că $\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{electronic}}$ nu depinde de temperatură se explică prin aceea că în metale gazul electronic este degenerat. Temperatura de degenerare a gazului electronic θ_{el} este dată de relația $E_F(0) = K_B \theta_{el}$. La $T \gtrsim \theta_{el}$ gazul electronic trece în starea normală, cînd se comportă ca un gaz clasic format din spini magnetici. θ_{el} are valori ridicate, depășind pe cele de topire ($\theta_{el} \gg \theta_{topire}$). Cîteva metale fac excepții, acestea fiind numite metale „rele" [4]. Printre metalele „rele" avem : bismutul, titanul, vanadiul și cromul. La titan $\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{electronic}}$ crește cu temperatura $\left(\frac{d\chi}{dt} > 0\right)$ și aceste metale formează „grupa plus". În cazul vanadiului $\bar{\chi}_{\text{para}}^{\text{electronic}}$ scade cînd temperatura crește și acest metal face parte din „grupa minus" $\left(\frac{d\chi}{dT} < 0\right)$.

14.8. Paramagnetismul substanțelor cristaline nemetalice

Interacțiunile din atomii unei substanțe se manifestă printr-un cîmp electrostatic care poate „îngheța" momentele orbitale. Momentele orbitale se orientează în direcția cîmpului electrostatic intern și cîmpul magnetic extern nu mai are nici o influență. Cîmpul ce se exercită între ionii unei substanțe este denumit — cîmp ligand — sau în sens mai larg — cîmp intracristalin. Asupra ionilor magnetici, dintr-un corp metalic, care au păturile electronice *d* sau *f* incomplete acționează :

— cîmpul electric intracristalin sau cîmpul ligand ;
— interacțiunile electrostatice de schimb ;
— interacțiunile magnetice ;
— interacțiunile legate de deformarea rețelei în jurul cationilor, care constituie efectul Jahn-Teller.

Jahn și Teller [4] au arătat că prin „deformarea" unor molecule, datorită interacțiunilor vecine, aceste molecule trec într-o stare energetică mai coborîtă.

Cîmpul ligand „îngheață" momentul orbital, în cazul în care interacțiunea spin-orbită este slabă. Tot cîmpul ligand este acela care provoacă o anizotropie a distribuției densității de sarcină și ca rezultat dispare starea de degenerare.

Cîmpurile ligand puternice apar în substanțele în care ionii paramagnetici sînt legați de liganzi, cum ar fi de exemplu ionii de oxigen, prin legături covalente. Astfel de cîmpuri ligand intense apar în sărurile ionilor : Fe^{4+}, Ni^{3+}, Co^{3+}. În unele săruri ale elementelor din grupa fierului cîmpul ligand este comparabil cu interacțiunea de respingere dintre electroni și avem cîmpuri ligand medii (intermediare) [5]. La sărurile hidratate ale elementelor din grupa pămînturilor rare sau din grupa actinidelor, cîmpul ligand constituie o perturbație slabă, care nu poate rupe cuplajul spin-orbită din păturile electronice *f* [6].

14.9. Paramagnetismul moleculelor

Moleculele cu un număr impar de electroni sînt paramagnetice, iar cele cu un număr par de electroni sînt diamagnetice. Gazele biatomice O_2 și NO și gazele poliatomice NO_2 și ClO_2, deși au un număr par de electroni sînt paramagnetice în condiții normale de temperatură și presiune. Aceste gaze prezintă multipleți înguști, cu o energie de ordinul $1{,}6 \cdot 10^{-23}$ J (10^{-4} eV). Susceptibilitatea magnetică a acestor molecule respectă legea lui Curie la temperaturi mai mari de 240 K [7]. La NO multipleții au energii comparabile cu $K_B T$ la temperatura camerei : $4 \cdot 10^{-21}$ J (0,03 eV). De același ordin de mărime sînt multipleții determinați la vaporii de sulf [8]. În cazul molecu-

lelor poliatomice sau a sărurilor diluate magnetic, paramagnetismul se poate datora:

— moleculelor cu spin rezultant $S \neq 0$, care prezintă o structură de multiplet relativ ingustă față de K_BT;

— moleculelor fără spin rezultant $S = 0$, cu un număr par de electroni. Acest tip de molecule prezintă un diamagnetism sau un paramagnetism slab, în funcție de mărimea interacțiunii spin-orbită. La V_2O_5 și MoO_3 $\chi_{para}^{molecula}$ este pozitiv, în timp ce la WO_3 susceptibilitatea este negativă, cu caracter diamagnetic [9], $\chi = -31{,}5 \cdot 10^{-8}\ m^3/kmol$.

BIBLIOGRAFIE

1. Langevin, P., „Ann. Chim. Phys.", **5**, 70 (1905).
2. Van Vleck, J. H., *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, University Press, 1932.
3. Pauli, W., „Zeits. f. Physik.", **41**, 81 (1927).
4. Jahn, H. A., Teller, E., „Proc. Roy. Soc.", **A161**, 220 (1937).
5. Kriessman, C. J. și Callen, H. B., „Phys. Rev.", **94**, 837 (1954).
6. Wohlfarth, E. P., „Phil. Mag.", **42**, 374 (1951).
7. Stossel, R., „Ann. Phys.", **10**, 393 (1931).
8. Poulis, J. A., Massen, C. H., Van der Leeden, „Trans. Faraday Soc.", **58**, 52 (1962).
9. Burzo, E., Stănescu, L., Ungur, D., „Solide State Comm.", **18**, 537 (1976).

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 15

FEROMAGNETISMUL

15.1. Introducere

Substanțele feromagnetice prezintă următoarele caracteristici:

a) au un moment magnetic permanent, care se datorește, în majoritatea cazurilor, momentelor cinetice de spin;

b) între momentele magnetice se exercită interacțiuni de schimb la o distanță care determină existența domeniilor de magnetizare; domeniile de magnetizare sînt regiuni din substanța feromagnetică magnetizate spontan la saturație;

c) au o comportare caracteristică în cîmpurile magnetice, precum și sub acțiunea unor tensiuni mecanice exterioare.

Ordonarea de tip feromagnetic se întîlnește la trei metale din grupa $3d$: Fe, Co, Ni și la șase metale $4f$: Gd, Dy, Tb, Ho, Er și Tm. Feromagnetismul se manifestă în aceeași măsură și la aliajele acestor două grupe de metale care sînt în număr relativ foarte mare.

Proprietăți feromagnetice se întîlnesc și la substanțe din clasa nemetalelor, cum ar fi compușii ionici: MnO, LaCa, EuO, Eu_2SiO_4, EuS, EuSe, EuI_2, $CrBr_3$ ș.a.

Teoriile feromagnetismului trebuie să explice:

1) natura purtătorilor elementari de moment magnetic;

2) natura interacțiunilor dintre momentele magnetice;

3) tipul de procese elementare în timpul remagnetizării sau sub acțiunea unor factori externi.

15.2. Natura purtătorilor de moment magnetic

În majoritatea substanțelor feromagnetice purtătorii elementari de moment magnetic sînt spinii electronici. Acest fapt a fost dedus din valoarea raportului magnetomecanic, γ

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{\mathfrak{M}}, \qquad (15.1)$$

unde $\vec{\mu}$ este momentul magnetic, iar $\vec{\mathfrak{M}}$ momentul cinetic. Valoarea lui γ se deduce din efectul Einstein-De Haas, care constă în opoziția unui moment cinetic, deci a unei rotații a probei respective, ca urmare a modificării momentului magnetic provocat de cîmpul magnetic al unui solenoid în care este introdusă coaxial proba. Schema dispozitivului Einstein-De Haas este dată în figura 15.1 : A — este eșantionul feromagnetic; B — firul de suspensie, cu torsiune; O — — oglinda și D — solenoidul de magnetizare prin care circulă curentul i. Rotirea probei apare datorită magnetizării acesteia și, deoarece efectul este relativ mic, trebuie să se ia precauții severe contra influențelor parazite. La aplicarea bruscă a curentului i prin solenoid, magnetizarea barei variază de la zero la valoarea M, într-un timp foarte scurt. Bara se rotește cu viteza unghiulară $\vec{\omega}_0$,

$$\vec{\omega}_0 = \frac{\vec{\mathfrak{M}}}{I}, \qquad (15.2)$$

$\vec{\mathfrak{M}}$ fiind momentul cinetic, iar I — momentul de inerție. Unghiul de rotație maxim θ_m este dat de relația

$$\theta_m = \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{I}{C}} = \frac{\mathfrak{M}}{\sqrt{IC}}, \qquad (15,3)$$

unde C este constanta de torsiune a firului de care este prinsă bara magnetizată. Raportul dintre $\mathfrak{M}$ și magnetizarea barei, M, este

$$\frac{\mathfrak{M}}{M} = \frac{\theta_m \sqrt{IC}}{M} = \theta_m \frac{C}{2\pi M} T = \gamma, \qquad (15.4)$$

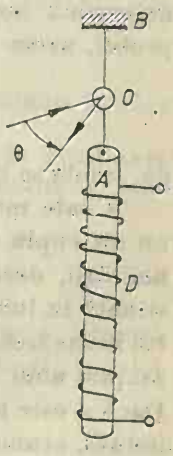


Fig. 15.1

căci perioada de oscilație a barei T este definită prin

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{C}}.$$

În altă variantă se folosește metoda oscilațiilor, cu același dispozitiv în care bobina magnetizantă este alimentată cu un curent alternativ. Magnetizarea M variază sinusoidal

$$M = M_0 \sin \omega t.$$

Bara este supusă la un cuplu de forțe,

$$\Gamma = \frac{d\mathfrak{M}}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d\mathfrak{M}}{dt}.$$

Ecuația de mișcare a sistemului devine

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + r\frac{d\theta}{dt} + C\theta = \frac{1}{\gamma}\frac{d\mathfrak{M}}{dt} = \frac{M_0}{\gamma}\cos\omega t,$$

r este coeficientul de amortizare de valoare mică și se poate determina din decrementul logaritmic al oscilațiilor amortizate. Dacă se determină amplitudinea de rezonanță în mișcarea de oscilație a probei, avem

$$\theta_m = \frac{M_0}{\gamma r}, \tag{15.5}$$

de unde se calculează γ.

O cale mai precisă este metoda de zero. Se opune cuplului $\vec{\Gamma}$ un alt cuplu antagonist $\vec{\Gamma}'$ care este proporțional cu derivata magnetizării, deci este proporțional cu tensiunea indusă într-o bobină situată în lungul barei și în interiorul bobinei magnetizante. Curentul indus trece printr-o pereche de bobine Helmholtz, care acționează asupra unui sistem de magneți mici atașați pe o foaie de mica. Dacă n este numărul de spire al bobinei în care ia naștere tensiunea indusă, atunci pentru curentul indus, avem

$$i = \frac{1}{R}\frac{d\Phi}{dt} = 4\pi\cdot\frac{n}{R}\frac{d\mathfrak{M}}{dt},$$

unde R este rezistența electrică variabilă dintre bobina amintită și bobinele Helmholtz. La trecerea unui curent prin bobinele Helmholtz, echipajul de magneți este supus la un cuplu Γ',

$$\Gamma' = Ki = K\frac{4\pi n}{R}\frac{d\mathfrak{M}}{dt}.$$

Prin variația lui R se ajunge ca cele două cupluri să fie egale,

$$K = \frac{4\pi n}{R}\frac{d\mathfrak{M}}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d\mathfrak{M}}{dt},$$

deci

$$\gamma = \frac{R}{4\pi n K}. \tag{15.6}$$

Constanta K se determină din mărimea unghiului de rotație al echipajului cu magneți dintre bobinele Helmholtz cînd prin ele trece un curent i_0,

$$K i_0 = C\theta_0$$

și rezultă

$$\gamma = \frac{R i_0}{4\pi n C \theta_0}. \tag{15.7}$$

Toate mărimile cuprinse în această relație pot fi determinate pe cale experimentală.

În efectul Barnett, o bară magnetică se rotește în jurul axei proprii cu viteza unghiulară $\vec{\omega}$. Momentul magnetic atomic $\vec{\mu}$ este supus unui cuplu

$$\Gamma = \mathcal{M}\,\omega \sin\theta, \tag{15.8}$$

unde θ este unghiul dintre direcția lui $\vec{\mu}$ și axa de rotație. Efectul acestui cuplu este analog cu cel al unui cîmp magnetic $\vec{H}$, paralel cu ω

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{H}.$$

Cîmpul magnetic echivalent care ar produce această rotație este

$$\vec{H} = \frac{\overrightarrow{\mathcal{M}}}{m}\,\omega = g'\frac{e}{2m}\vec{\omega}. \tag{15.9}$$

Pentru $\omega = 3000$ rot/minut, $H \approx 10^{-5}$ Oe. Practic se procedează astfel în experiența lui Barnett. Bara care se rotește se află în lungul unei bobine pusă în legătură cu un fluxmetru care înregistrează o variație de flux $\Delta\Phi$. Se introduce aceeași bară într-un solenoid și prin variația curentului de alimentare se determină, prin încercări, ce cîmp $\vec{H}$ trebuie să creeze acest solenoid pentru ca fluxmetrul să dea aceeași variație de flux, $\Delta\Phi$. Astfel se poate deduce direct din (15.9) valoarea lui g'.

Datele experimentale obținute prin efectul Einstein-De Haas sau prin efectul Barnett au arătat că valorile raportului magnetomecanic sau giromagnetic γ a substanțelor feromagnetice obișnuite sînt de două ori mai mari decît cele prevăzute de teoria electronică. Pentru γ se folosește relația

$$\gamma = 2\frac{e}{2m} \qquad (15.10,a)$$

sau

$$\gamma = g'\frac{e}{2m}; \qquad (15.10,b)$$

g' este cunoscut în literatură sub numele de factor giromagnetic și este diferit de g — factorul Landé. Valorile lui g' sînt foarte apropiate de 2, după cum rezultă din (15.9) și tabelul 15.1.

Tabelul 15.1

Substanța	g'	ε	Substanța	g'	ε
Fe	1,93	0,07	Aliaje Heusler	2,00	0
Co	1,85	0,15	Permalloy	1,90	0,10
Ni	1,84—1,92	0,16—0,08			

Pentru a stabili abaterea lui g' de la valoarea 2, se consideră că în timpul magnetizării probelor în cele două efecte studiate, momentul cinetic total nu se modifică, deci

$$\vec{\mathfrak{M}} = \vec{\mathfrak{M}}_s + \vec{\mathfrak{M}}_0 + \vec{\mathfrak{M}}_r,$$

unde $\vec{\mathfrak{M}}_s$ este momentul cinetic de spin; $\vec{\mathfrak{M}}_0$ — momentul cinetic orbital, iar $\vec{\mathfrak{M}}_r$ — cel al rețelei.

În efectul giromagnetic se măsoară $\Delta\vec{\mathfrak{M}}_r$

$$\Delta\vec{\mathfrak{M}}_r = -(\Delta\vec{\mathfrak{M}}_s + \Delta\vec{\mathfrak{M}}_0).$$

Variația momentelor magnetice corespunzătoare va fi

$$\Delta\vec{M} = \Delta\vec{M}_s + \Delta\vec{M}_0.$$

În experiența lui Barnett se determină raportul

$$\frac{\Delta(M_s + M_0)}{\Delta(\mathfrak{M}_s + \mathfrak{M}_0)} = g' \frac{e}{2m}.$$

Deoarece momentul cinetic orbital este parțial blocat în timpul experienței, contribuția lui devine destul de mică față de cea a momentului de spin,

$$\vec{\mathfrak{M}}_0 = \varepsilon \vec{\mathfrak{M}}_s \qquad (15.13)$$

și rezultă

$$g' \frac{e}{2m} = \frac{\Delta\mathfrak{M}_s + \Delta\mathfrak{M}_0}{(1+\varepsilon)\,\Delta\mathfrak{M}_s} = \frac{1}{1+\varepsilon}\left[\frac{\Delta\mathfrak{M}_s}{\Delta\mathfrak{M}_s} + \frac{\Delta\mathfrak{M}_0 \cdot \Delta\mathfrak{M}_0}{\Delta\mathfrak{M}_0 \cdot \Delta\mathfrak{M}_s}\right]$$

sau

$$g' \frac{e}{2m} = \frac{e}{2m} \frac{2+\varepsilon}{1+\varepsilon},$$

de unde rezultă

$$g' = \frac{2+\varepsilon}{1+\varepsilon}. \qquad (15.14)$$

Deoarece ε este foarte mic, se poate dezvolta

$$\frac{1}{1+\varepsilon} \approx 1 - \varepsilon$$

și se obține

$$g' = (2+\varepsilon)(1-\varepsilon) \qquad (15.15)$$

sau

$$g' = 2 - \varepsilon, \qquad (15.16)$$

neglijindu-se ε^2.

Din tabelul 15.1 se observă că ε are valori foarte mici, de unde rezultă că momentele magnetice au o contribuție practic neglijabilă.

CU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

15.3. Aproximația cîmpului molecular (a lui Weiss)

Existența unei magnetizări spontane sub o anumită temperatură critică — denumită temperatură Curie — constituie una dintre problemele feromagnetismului, la care trebuia să se răspundă. În 1907 P. Weiss [1] a propus existența unui cîmp efectiv, cîmp molecular sau cîmp intern, care să justifice interacțiunile dintre momentele magnetice. Existența acestui cîmp în substanțele feromagnetice explică : a) existența magnetizării spontane sub T_c (Curie); b) comportarea magnetizării probei sub acțiunea unui cîmp magnetic extern $\vec{B}$ relativ slab. Weiss a făcut următoarele ipoteze :

1. Sub temperatura critică Curie — T_c — substanța feromagnetică este constituită din domenii magnetice, fiecare prezentînd o magnetizare spontană. În absența cîmpului magnetic extern magnetizarea ansamblului este nulă.

2. Fiecare domeniu are o magnetizare spontană, ca urmare a cîmpului molecular $\vec{H}_i$ (cîmp intern), care aliniază momentele magnetice atomice din cadrul aceluiași domeniu.

Weiss nu a putut explica originea cîmpului molecular $\vec{H}_i$, dar a presupus că este proporțional cu magnetizarea medie $-\vec{M}$ a substanței,

$$\vec{H}_i = \alpha \vec{M}, \tag{15.17}$$

iar cîmpul efectiv,

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_0 + \vec{H}_i. \tag{15.18}$$

Pentru a deduce expresia susceptibilității feromagnetice χ_{fero}, se consideră că fiecare atom posedă un moment magnetic de spin localizat — S. Se pleacă de la $\bar{M}_{para}$

$$\bar{M}_{para} = g\mu_{B-P} n J B_J(Y),$$

unde

$$Y = \frac{g\mu_{B-P} JB}{K_B T}$$

În feromagnetice $J \to S$ și $B \to H_{ef}$,

$$\bar{M}_{fero} = g\mu_{B-P} n S B_S(Y'),$$

$$Y' = \frac{g\mu_{B-P} S(H_0 + \alpha \bar{M}_{fero})}{K_B T}.$$

În cîmpuri relativ slabe și la temperatura mediului ambiant (T_{mari}), $Y' \ll 1$ și se poate folosi dezvoltarea

$$B_S(Y') = \frac{S+1}{3S} Y' - \frac{(S+1)\left[(S+1)^2 + S^2\right]}{90\, S^2} Y'^3 + \ldots$$

și vom avea

$$\vec{M}_{fero} = \frac{g^2 \mu_{B-P}^2 n\, S(S+1)}{3K_B T} (\vec{H}_0 + \alpha \vec{M}_{fero})$$

sau

$$\vec{M}_{fero} = \frac{C}{T} (\vec{H}_0 + \alpha \vec{M}_{fero}), \qquad (15.19)$$

unde

$$C = \frac{g^2 \mu_{B-P}^2 n\, S(S+1)}{3K_B}$$ — constanta lui Curie în feromagnetism.

Din (15.19) rezultă

$$\vec{M}_{fero} = \frac{C}{T - C\alpha} \vec{H}_0$$

sau

$$\chi_{fero} = \frac{C}{T - T_c},$$

unde T_c este temperatura Curie feromagnetică

$$T_c = \frac{g^2 \mu_{B-P}^2 n\, S(S+1)}{3K_B} \alpha. \qquad (15.20)$$

La substanțele feromagnetice numărul de magnetoni Bohr-Procopiu este dat de relația

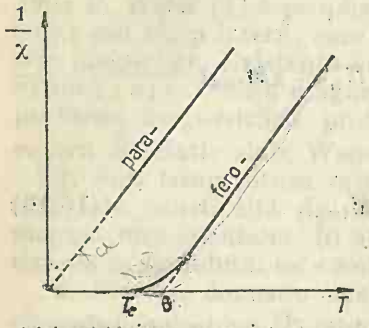
$$p_{fero} = g\sqrt{S(S+1)}.$$

Expresia temperaturii Curie devine

$$T_c = \frac{n \mu_{B-P}^2 p_{fero}^2}{3K_B} \alpha. \qquad (15.20,a)$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (15.20,a) se poate determina mărimea coeficientului cîmpului molecular α. În figura 15.2 este prezentat graficul $\frac{1}{\chi} = f(T)$; T_c reprezintă temperatura Curie sau punctul Curie, iar θ este denumit de unii fizicieni punct Curie paramagnetic (tabelul 15.2).



←Fig. 15.2

Tabelul 15.2

Substanța	T_c(K)	θ(K)
Fe	1043	1093
Co	1393	1428
Ni	631	650

Deosebirea dintre T_c și θ ca valoare apare din cauza efectului de acțiune la mică distanță, care în teoria cîmpului molecular nu este luat în considerație. Pentru $T < T_c$ substanța se află în stare feromagnetică, iar pentru $T > T_c$ trece în starea paramagnetică. La $T = T_c$, χ_{fero} tinde la ∞. Pentru α și H_i avem valorile date în tabelul 15.3.

Tabelul 15.3

Substanța	$\alpha\left(S=\frac{1}{2}\right)$	$\alpha(S=1)$	$H_i\left(S=\frac{1}{2}\right)$	$H_i(S=1)$
Fe	8 950	6 700	$15 \cdot 10^6$ Gs	$11 \cdot 10^6$ Gs
Co	14 400	10 800	$20 \cdot 10^6$ Gs	$15 \cdot 10^6$ Gs
Ni	18 500	13 800	$9{,}5 \cdot 10^6$ Gs	$3{,}6 \cdot 10^6$ Gs

15.4. Magnetizarea spontană M_s. Variația cu temperatura

În cîmpuri exterioare slabe apare o magnetizare spontană M_s. La $T = 0$ K, M_s devine magnetizarea de saturație M_0. Pentru a stabili modul cum variază M_s cu T, plecăm de la $\bar{M}_{fero}$,

$$\bar{M}_{fero} = g\mu_{B-P} nS B_S(Y'), \tag{15.21}$$

$$Y' = \frac{g\mu_{B-P} S(H_0 + \alpha \bar{M}_{fero})}{K_B T}. \tag{15.21,a}$$

$\bar{M}_{fero}$ devine M_s, $\alpha \bar{M}_{fero} = H_i$, iar $M_0 = g\mu_{B-P} nS$.

Dacă în expresia lui Y' se neglijează cîmpul extern H_0, rezultă

$$Y' = \frac{M_0 \alpha M_s}{nK_BT}. \qquad (15.21,b)$$

Deci, din (15.21) se obține

$$M_s = M_0 B_S\left(\frac{M_0 \alpha M_s}{n K_B T}\right). \qquad (15.22)$$

Pentru $S \to \infty$, cînd sînt posibile orice orientări ale spinilor, $B_S(Y')$ trece în $L(Y')$ și pentru H_{mic} și T_{mari} avem $L(Y') \to Y'$. În acest caz (15.22) devine

$$M_s = M_0 Y'.$$

Din (15.21,b) avem

$$M_s = \frac{nK_BT}{M_0\alpha} Y'. \qquad (15.23)$$

Reprezentarea grafică a ecuațiilor (15.22) și (15.23) este dată în figura 15.3. Pentru raportul M_s/M_0 se folosește expresia

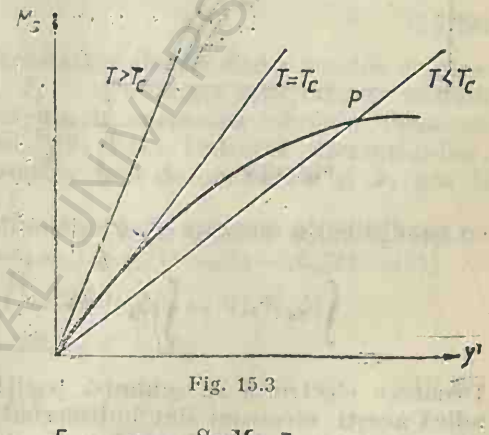


Fig. 15.3

$$\frac{M_s}{M_0} = 1 - \frac{1}{S}\exp\left[-\frac{g\mu_{B-P} S \alpha M_s}{K_B T}\right]. \qquad (15.24)$$

Dependența de temperatură a raportului $\frac{M_s}{M_0} = f\left(\frac{T}{T_c}\right)$ este prezentată în figura 15.4.

15.5. Interacțiunea de schimb. Modelul lui Heisenberg

Natura cîmpului molecular $H_i = \alpha M$ s-a explicat prin interacțiunea de schimb, plecîndu-se de la modelul moleculei de hidrogen, dat de Heitler și London [2]. Considerăm cei doi atomi ai moleculei de hidrogen cu cîte un electron fiecare (fig. 15.5). Nucleele a și b

rămîn fixe, iar electronii se mișcă în cîmpul celor două nuclee. Funcțiile de undă depind de coordonatele de poziție. Pentru electronul (1): $\psi_a(1) = \psi_a(x_1, y_1, z_1)$ și pentru electronul (2): $\psi_b(2) = \psi_b(x_2, y_2, z_2)$. Funcția de undă a sistemului de electroni va fi

$$\psi_0 = C\psi_a(1) \cdot \psi_b(2),$$

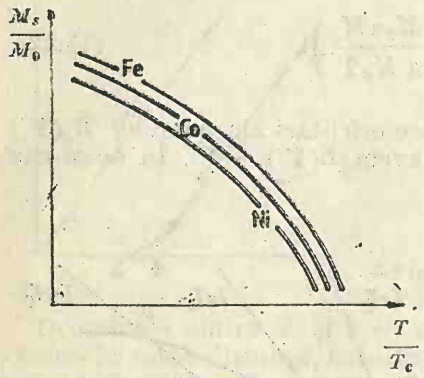


Fig. 15.4

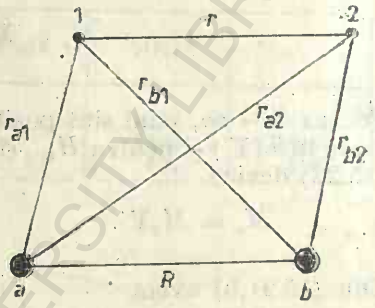


Fig. 15.5

cu condițiile de normare și ortogonalitate

$$\int |\psi_a|^2 \, dV = \int |\psi_b|^2 \, dV = 1; \quad \int \psi_a^* \psi_b dV = 0.$$

Deoarece electronii își schimbă pozițiile față de nucleele imobile, adică acești electroni sînt indiscernabili, vor fi posibile și funcțiile de undă $\psi_a(2)$ și $\psi_b(1)$, încît funcția de undă totală devine

$$\psi = C_1\psi_a(1)\ \psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\ \psi_b(1). \qquad (15.25)$$

Această relație constituie o soluție a ecuației lui Schrödinger. Probabilitatea de distribuție a celor doi electroni între nivelele a și b este dată de $|C_1|^2$ și $|C_2|^2$. Energia totală a electronilor cuprinde în acest caz doi termeni

$$E = 2E_0 + E'; \qquad (15.26)$$

E_0 reprezintă energia stării fundamentale a atomului, iar E' energia corespunzătoare interacțiunilor dintre electroni și electroni și nuclee. Introducînd funcția de undă totală în ecuația lui Schrödinger, se

ajunge la două relații

$$C_1(E' - C) - C_2 I_s = 0,$$
$$C_1 I_s - C_2(E' - C) = 0, \tag{15.27}$$

unde

$$C = \frac{e^2}{R} + \int\left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}}\right)|\psi_a(1)|^2\,|\psi_b(2)|^2\,dV_1\,dV_2, \tag{15.28}$$

$$I_s = \int\left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}}\right)\psi_a^*(1)\cdot\psi_b^*(2)\cdot\psi_a(2)\,\psi_b(1)\,dV_1\,dV_2; \tag{15.29}$$

C cuprinde interacțiunile electrostatice clasice dintre nuclee, nuclee-electroni și electroni-electroni; I_s — se numește integrală de schimb și nu are o mărime corespondentă în mecanica clasică, deoarece cuprinde termenul caracteristic $\psi_a(2)\,\psi_b(1)$. Datorită interacțiunilor, prin schimbarea poziției electronilor față de nucleele a și b, pot fi definite două funcții de undă:

1) funcția simetrică: $\psi_0(+) = C_0\,[\psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(2)\,\psi_b(1)]$;
2) funcția asimetrică: $\psi_0(-) = C_0[\psi_a(1)\,\psi_b(2) - \psi_a(2)\,\psi_b(1)]$.

Energiile corespunzătoare vor fi

$$E(+) = 2E_0 + C + I_s,$$
$$E(-) = 2E_0 + C - I_s; \tag{15.30}$$

$E(+)$ prezintă un minim pentru $R = R_0$, iar $E(-)$ descrește monoton. Starea de echilibru stabil, de cea mai joasă energie, este descrisă de funcția simetrică cu energia

$$E(+) = 2E_0 + C + I_s, \text{ cu } I_s < 0. \tag{15.31}$$

În concluzie, apariția unei legături, deci formarea unei molecule de hidrogen, este posibilă dacă funcția de undă este simetrică, ceea ce corespunde cu starea cu spinii antiparaleli ai celor doi atomi. În molecula de hidrogen sînt posibile orientările indicate în figura 15.6. Pentru cazul funcției de undă asimetrice, energia are valoarea minimă pentru $I_s > 0$,

$$E(-) = 2E_0 + C - I_s,$$

iar spinii magnetici sînt paraleli. Prin intermediul interacțiunii de schimb poate să apară o legătură dintre energia totală a sistemului și starea lui de magnetizare. Cazul $I_s > 0$ și $S = \pm 1$ corespunde stării feromagnetice, iar pentru $I_s < 0$ și $S = 0$ avem starea antiferomagnetică și ferimagnetică.

Fig. 15.6.

Heisenberg [3] consideră, în modelul său, hamiltonianul energiei de schimb pentru un număr n de atomi pe unitatea de volum,

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} 2I_{s_{ij}} S_i S_j. \tag{15.32}$$

Problema se simplifică dacă se consideră interacțiunea dintre un spin și toți vecinii săi

$$-\sum_{ij} 2I_{s_{ij}} S_i S_j = -\left(\sum_{j} 2I_{s_{ij}} S_j\right) S_i. \tag{15.33}$$

O astfel de interacțiune este echivalentă cu cea a cîmpului molecular H_i și se poate scrie

$$-\sum_{j} 2I_{s_{ij}} S_j = g\mu_{B-P} H_i = g\mu_{B-P} \alpha \bar{M}_{\text{fero}},$$

de unde rezultă

$$\alpha = -\frac{\sum_{j} 2I_{s_{ij}} S_j}{g\,\mu_{B-P} \bar{M}_{\text{fero}}}. \tag{15.33,a}$$

Dar $\bar{M}_f \approx M_0 = g\mu_{B-P} nS$ și avem

$$\alpha = -\frac{\sum_{j} 2I_{s_{ij}} S_j}{g^2 \mu_{B-P}^2 nS}$$

sau

$$\alpha = -\frac{\sum_{j} 2I_{s_{ij}}}{g^2 \mu_{B-P}^2 n}. \tag{15.33,b}$$

Pentru un număr Z de atomi vecini, vom considera o valoare medie a integralei de schimb, $\bar{I}_s$

$$\alpha = \frac{2Z\bar{I}_s}{g^2\mu_{B-P}^2 n}. \tag{15.33,c}$$

Dar

$$T_c = C\alpha.$$

adică

$$T_c = \frac{2Z\bar{I}_s S(S+1)}{3K_B},$$

de unde se poate determina valoarea medie a integralei de schimb, dacă se știe valoarea lui T_c.

Hamiltonianul energiei de schimb, folosit de Heisenberg, cuprinde următoarele aproximații:

1) se neglijează faptul că o interacțiune dintre mai mulți spini este diferită de cea dintre doi spini;

2) se presupune, de asemenea, că interacțiunile de schimb dintre electronii aceluiași atom sînt identice;

3) cu interacțiuni de schimb izotrope nu poate fi explicată anizotropia magnetică;

4) folosind funcțiile de undă localizate, hamiltonianul Heisenberg descrie mai bine comportarea magnetică a izolatorilor decît cea a metalelor;

5) se presupune că electronii se găsesc în stări energetice nedegenerate și în acest caz stările excitate pot fi neglijate.

În general integrala de schimb depinde de gradul de acoperire a funcțiilor de undă ale ionilor. Acest grad de acoperire scade exponențial cu distanța, deci ne aflăm în cazul interacțiunilor cu rază mică de acțiune.

15.6. Modelul Ising

Ising [4] a propus o formă mai simplă a hamiltonianului energiei de schimb, dat de Heisenberg. Se dezvoltă produsul scalar din hamiltonianul Heisenberg și avem

$$\mathcal{H} = -2I_{ij}(S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy} + S_{iz}S_{jz}). \tag{15.34}$$

Se neglijează interacțiunile de forma

$$-I_{ij}(S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy})$$

și rezultă că valoarea instantanee a momentului de spin poate fi înlocuită prin media în timp a acestuia.

Pentru axa Z, ca axă de cuantificare, avem

$$\langle S_{jx} \rangle = \langle S_{iy} \rangle = 0$$

și

$$\mathcal{H}_{ij} = -2 I_{ij} S_{iz} S_{jz}. \tag{15.35}$$

În modelul Ising se neglijează componentele spinului perpendiculare la direcția cîmpului magnetic și poate fi aplicat mai bine la substanțele cu o anizotropie uniaxială puternică. Modelul Ising se bazează pe următoarele ipoteze:

1) se neglijează vibrațiile rețelei, atomii rețelei fiind considerați ficși;

2) fiecărei particule din cristal i se asociază o coordonată de spin σ; această coordonată de spin, σ, este o mărime scalară, care poate lua valorile: $\sigma = \pm 1$, adică o orientare „în sus" ($\uparrow$) și cealaltă „în jos" ($\downarrow$);

3) energia de interacțiune $\mathcal{H}_{ij}$ este definită numai pentru vecinii de ordinul unu.

Modelul Ising a fost extins apoi la o rețea bidimensională și tridimensională. Pentru magnetizarea unei rețele de tip Ising bidimensională s-a ajuns la expresia

$$M = \left[1 - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 2\dfrac{I_{s_1}}{K_B T} \cdot \operatorname{sh}^2 2\dfrac{I_{s_2}}{K_B T}}\right]^{1/8}, \tag{15.36}$$

unde I_{s_1} și I_{s_2} sînt integralele de schimb după două direcții în cristal.

15.7. Aproximația undelor de spin

Deoarece în domeniul temperaturilor joase spinii sînt puternic corelați, metoda medierii valorilor spinilor, după Heisenberg sau Ising, nu mai dă rezultatele așteptate. La zero absolut se poate considera că toți spinii sînt orientați paralel și prezintă o magnetizare de saturație. O perturbație provocată de variația temperaturii sau de acțiunea unui cîmp exterior produce o abatere de la această orientare și această abatere se propagă din aproape în aproape, datorită interacțiunilor de schimb. Această propagare a abaterii de la direcția inițială de magnetizare formează unda de spin.

Figura 15.7 ilustrează formarea undei de spin, privită de sus. Sub acțiunea unui cîmp magnetic static $\vec{H}_0$, la zero Kelvin, toți spinii vor executa mișcarea de precesie în jurul lui $\vec{H}_0$, în fază $\omega_0 = \gamma H_0$. Sub acțiunea unei excitații (ΔT sau $\Delta \vec{B}$) apare un defazaj. Excitația sau defazajul înseamnă de fapt o scoatere din starea fundamentală care este echivalentă cu o orientare în sens

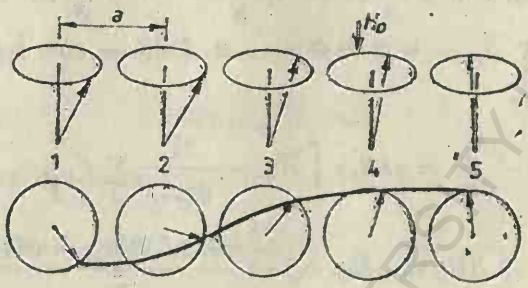


Fig. 15.7

invers a spinilor, deci apare o demagnetizare. Unda de spin se caracterizează printr-un vector de undă $|\vec{k}|$ și printr-o pulsație $\omega_{\vec{k}}$. Pentru a deduce o expresie a pulsației $\omega_{\vec{k}}$, folosim faptul că defazajul spinilor în mișcarea de precesie provoacă o variație în timp a momentului cinetic propriu ($\hbar\vec{S}$), care se exprimă prin

$$\hbar \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \vec{\mu}_i \times \vec{H}_{ef} = \gamma \hbar \vec{S}_i \times (\vec{H}_0 + \vec{H}_i). \tag{15.37}$$

Deoarece

$$g\mu_{B-P}\vec{H}_i = -\sum_j 2\bar{I}_{ij}\vec{S}_j,$$

vom avea

$$\vec{H}_i = -\frac{2\bar{I}_s \sum_j \vec{S}_j}{g\mu_{B-P}}.$$

Deci

$$\hbar \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \gamma \hbar \vec{S}_i \times \left[\vec{H}_0 + \frac{2\bar{I}_s}{g\mu_{B-P}} \sum_j \vec{S}_j\right]. \tag{15.37,a}$$

Trebuie efectuat produsul $\vec{S}_i \times \sum_j \vec{S}_j$, pe care-l particularizăm conform figurii 15.8: $|\vec{S}_2 \times (\vec{S}_1 + \vec{S}_3)| = |\vec{S}_2 \times \vec{S}_1 + \vec{S}_2\vec{S}_3| = S^2 \sin\Phi + S^2 \sin\Phi$; $\vec{S}_i \times \sum_j \vec{S}_j = S^2 \sin\Phi + S^2 \sin\Phi = -2S^2 \sin\Phi \approx$ $\approx -2S^2\Phi$. Dar: $\Phi = \frac{b}{S} = \frac{R - R\cos ka}{S} = \frac{R}{S}(1 - \cos ka)$. Deci $\vec{S}_i \times \sum_j \vec{S}_j = -2S^2\Phi = -2SR(1 - \cos ka)$. Relaţia (15.37,a) devine

$$\hbar \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \gamma\hbar\vec{S}_i \times \left[\vec{H}_0 + \frac{2\bar{I}_s}{g\mu_{B-P}} \sum_j \vec{S}_j\right],$$

$$\hbar \frac{dS_i}{dt} = \gamma\hbar SH_0 \sin(\vec{H}_0, \vec{S}_i) - \frac{2\gamma\hbar 2\bar{I}_s RS(1 - \cos k\,a)}{g\mu_{B-P}}$$

sau

$$\hbar \frac{dS_i}{dt} = \gamma\hbar H_0 R - \frac{4\gamma\hbar\bar{I}_s SR\,(1 - \cos ka)}{g\mu_{B-P}}, \qquad (15.37,b)$$

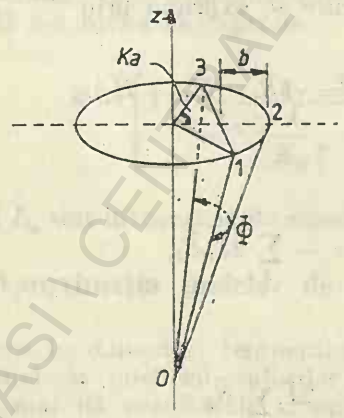


Fig. 15.8

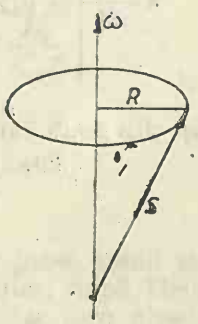


Fig. 15.9

fiindcă $S \sin(S_i, H_0) = |\vec{R}|$. Dar variaţia momentului cinetic în timp este egală cu momentul cuplului de torsiune

$$\hbar \frac{d\vec{S}_i}{dt} = \vec{T} = \vec{\omega} \times \hbar\vec{S}$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

sau

$$|\vec{T}| = |\vec{\omega} \times \hbar \vec{S}| = \hbar\, \omega S \sin(\vec{\omega}, \vec{S})$$

sau încă

$$T = \hbar\, \omega\, R,$$

deoarece, după cum se vede de pe figura 15.9,

$$S \sin(\vec{\omega}, \vec{S}) = R.$$

Relația (15.37, b) devine

$$\hbar \omega R = \gamma \hbar H_0 R - \frac{4\gamma \bar{I}_s S R (1 - \cos k\,a)}{g\mu_{B-P}}$$

sau

$$\omega = \gamma H_0 - \frac{4\gamma \bar{I}_s S}{g\mu_{B-P}} (1 - \cos k\,a).$$

Deoarece $g\mu_{B-P} = \gamma\hbar$, rezultă

$$\omega = \gamma H_0 - \frac{4\gamma \bar{I}_s S}{\gamma \hbar} (1 - \cos k\,a),$$

adică

$$\omega = \gamma H_0 - \frac{4\bar{I}_s S}{\hbar} (1 - \cos k\,a)$$

și pentru $H_0 = 0$, rezultă

$$\omega = -\frac{4\bar{I}_s S}{\hbar} (1 - \cos k\,a). \qquad (15.38)$$

Aceasta este relația de dispersie ($\omega_k = f(\vec{k})$) a undelor de spin pentru un șir unidimensional, care se pune sub o formă mai generală

$$\omega_k = \frac{4\bar{I}_s}{\hbar} S \sum_{\substack{\text{puncte} \\ \text{adiacente}}} (1 - \cos k\,a). \qquad (15.38,a)$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $ka = \frac{2\pi}{\lambda} a \ll 1$ avem $1 - \cos ka = 2 \sin^2 \frac{ka}{1} \approx 2 \frac{k_2 a_2}{4} \approx$

$\approx \frac{k^2 a^2}{3}$ și relația de dispersie a undelor de spin, devine

$$\omega_k = \frac{2\bar{I}_s S a^2}{\hbar} k^2 \qquad (15.38,b)$$

sau

$$\hbar\omega_k = (2\bar{I}_s S a^2) k^2. \qquad (15.38,c)$$

Această relație de dispersie este valabilă pentru sistemul cubic λ pentru vecinii de ordinul I, în cazul lungimilor de undă mari și undei de spin) : $\frac{2\pi}{\lambda} a \ll 1$; $\hbar\omega_k$ reprezintă energia excitației corespunzătoare unei devieri de spin. Sistemele de spini fiind cuplate prin interacțiunile de spin, au stări energetice asemănătoare unor unde, ca rezultat al propagării excitației din aproape în aproape. Unda de spin astfel formată prezintă o energie cuantificată în unități numite magnoni, de mărime $\hbar\omega_k$. Pseudoparticulele asociate undelor de spin se supun statisticii Bose-Einstein.

Energia magnonilor este proporțională cu $|\vec{k}|^2$ și nu cu $|\vec{k}|$, ca în cazul fononilor. La același rezultat se poate ajunge și prin alte considerente. În starea fundamentală toți spinii sînt orientați după o direcție Oz. În sistemul considerat fiecare atom posedă cîte un spin $\vec{S}_i = \vec{S}(\vec{R}_i)$. Prin abaterea de la direcția Oz, provocată de excitația exterioară, spinul suferă o variație de la valoarea maximă $\vec{S}_i$ la o valoare $\vec{S}_{iz}$. Componentele spinului sînt

$$S_i^2 = S_{iz}^2 + S_{ix}^2 + S_{iy}^2.$$

Folosind operatorii

$$S_i^{\pm} = S_{ix} \pm i S_{iy}$$

și

$$S_i^2 = S_i(S_i + 1),$$

rezultă

$$S_i^2 + S_i = S_{iz}^2 + S_{iz} + S_i^- S_i^+.$$

Se face înlocuirea $\delta = S_i - S_{iz}$, și neglijind termenii în δ^2, se obține

$$S_{iz} = S_i - \frac{S_i^- S_i^+}{2S_i + 1},$$

unde

$$\frac{S_i^- S_i^+}{2S_i + 1} \simeq \delta.$$

Pentru componenta S_z a spinului total vom avea

$$S_z = \sum_i S_{iz} = \sum_i S_i - \sum_i \frac{S_i^- S_i^+}{2S_i + 1} = nS - \frac{1}{2S + 1} \sum_i S_i^- S_i^+, \tag{15.39}$$

unde n este numărul de spini identici ($\vec{S}$) pe unitatea de volum. Valoarea medie statistică a componentei S_z este

$$\langle S_z \rangle = nS - \frac{1}{2S + 1} \sum_i \langle S_i^- S_i^+ \rangle. \tag{15.39,a}$$

Componentele z ale spinului total se pot scrie sub forma

$$S_z = nS,\ nS - 1,\ nS - 2, \ldots,\ nS - p.$$

Abaterea mărimii S_z de la valoarea maximă nS poate fi orice număr întreg de spini. De aici se poate trage concluzia că unei devieri de spin îi corespunde o undă prin interacțiunea de schimb și acestei unde i se pot asocia niște particule care se supun statisticii Bose-Einstein.

Energia undei de spin variază prin excitarea unui spin cu $\hbar\omega_k$, iar magnetizarea de saturație descrește cu o unitate de spin.

Scăderea relativă a magnetizării va fi proporțională cu suma excitațiilor, împărțită la numărul total de spini, adică

$$\frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = \frac{\sum_i \bar{n}_i}{NS}. \tag{15.40}$$

Pentru cei $\bar{n}_k$ magnoni (excitații) vom avea

$$E = \bar{n}_k \hbar\omega_k.$$

Deoarece

$$n_k = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{K_B T}} - 1}, \tag{15.41}$$

rezultă

$$E = \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{K_B T}} - 1}.$$

Trebuie calculat

$$\sum_i \bar{n}_i = \sum_{i=1}^{i_{max}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{K_B T}} - 1}.$$

Fiecare excitație de spin, deci fiecare magnon, va fi reprezentat în spațiul vectorilor de undă $\bar{k}$ printr-un punct. Volumul acestui spațiu considerat sferic, este

$$V_k = \frac{4\pi k^3}{3},$$

iar densitatea n din acest volum

$$n = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^3}{3} = \frac{V}{6\pi^2} k^3,$$

de unde

$$dn = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \, dk.$$

Trebuie calculat dk și k^2. Se pleacă de la relația $\omega_k = \frac{2\bar{I}_s S a^2}{\hbar} k^2$. Deci

$$k^2 = \frac{\hbar\omega_k}{2\bar{I}_s S a^2}$$

și

$$dk = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{2\bar{I}_s S a^2} \right)^{3/2} \omega_k^{-1/2} d\omega_k.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deci

$$dn = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2\bar{I}_x S a^2}\right)^{3/2} \omega_k^{1/2}\, d\omega_k.$$

Se poate scrie

$$\sum_i \bar{n}_i = \int n\, dn \tag{15.42}$$

sau

$$\sum_i \bar{n}_i = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2\bar{I}_x S a^2}\right)^{3/2} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\omega_k^{1/2}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{K_B T}} - 1}\, d\omega_k.$$

Se fac înlocuirile $\frac{V}{a^3} = N$ și $\frac{\hbar\omega_k}{K_B T} = x$ și rezultă

$$\sum_i \bar{n}_i = \frac{N}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2\bar{I}_x S}\cdot\frac{K_B T}{\hbar}\right)^{3/2} \int_0^{\omega_{max}} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1}\, dx.$$

La temperaturi coborîte $\hbar\omega_k \gg K_B T$, iar $\omega_{max} \to \infty$ și pentru o structură cubică, în aceste condiții, vom avea

$$\frac{1}{4\pi^2}\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1}\, dx = 0{,}0587,$$

deci

$$\sum_{i=1}^{i_{max}} \bar{n}_i = 0{,}0587\, N \left(\frac{K_B T}{2\bar{I}_x S}\right)^{3/2}.$$

Variația magnetizării în modelul undelor de spin, dată de relația (15.40), devine

$$\frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = \frac{0{,}0587\, N\left(\frac{K_B T}{2\bar{I}_x S}\right)^{3/2}}{N.S}$$

sau

$$M(T) = M(0)\left[1 - \frac{A}{S}\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2}\right], \tag{15.43}$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

unde

$$\theta = \frac{2\bar{I}_s S}{K_B}.$$

Relația (15.43) exprimă legea magnetizării, în aproximația undelor de spin — legea $T^{3/2}$, stabilită de F. Bloch [5].

Dyson [6] luînd în considerație și alte interacțiuni propune relația

$$\frac{M(T)}{M(0)} = 1 - \frac{A}{S}\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2} - \frac{A_1}{S}\left(\frac{T}{\theta}\right)^{5/2} - \frac{A_2}{S}\left(\frac{T}{\theta}\right)^{7/2} + \frac{A_3}{S}\left(\frac{T}{\theta}\right)^{4}, \tag{15.44}$$

în care termenul $T^{5/2}$ se datorește anizotropiei, cel în $T^{7/2}$ provine din variația energiei benzilor datorită interacțiunilor de schimb, iar termenul în T^4 se datorește interacțiunilor magnon-magnon.

Spectrul magnonic se poate determina experimental din fenomenul de împrăștiere neelastică a neutronilor. Spre deosebire de fotonii radiațiilor X, care suferă numai acțiunea distribuției spațiale a sarcinii electronice, neutronii simt atît distribuția nucleelor cît și distribuția magnetizării electronice. Deoarece momentul magnetic al neutronului interacționează cu momentul magnetic al electronului, difracția neutronilor pe un cristal magnetic permite determinarea distribuției direcției și ordonării momentelor magnetice. Un neutron poate fi împrăștiat neelastic de structura magnetică, cu crearea sau anihilarea unui magnon. Dacă neutronul incident are vectorul de undă $\vec{k}_n$ și este împrăștiat cu un vector de undă $\vec{k}'_n$, cu crearea unui magnon cu vectorul $\vec{k}$, atunci, conform cu legea conservării impulsului, avem

$$\vec{k}_n = \vec{k}'_n + \vec{k} + \vec{G},$$

unde $\vec{G}$ este vectorul rețelei reciproce. Legea conservării energiei devine

$$\frac{\hbar^2 k_n^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k_n'^2}{2M_n} + \hbar\omega_k;$$

$\hbar\omega_k$ este energia magnonului creat în procesul împrăștierii. Curbele de dispersie ale magnonilor se deosebesc de cele ale fononilor prin:

a) La temperaturi $T > T_c$ magnonii dispar sau au un drum liber mijlociu foarte scurt.

b) Intensitatea fasciculului de neutroni împrăștiați de către magnoni este proporțională cu pătratul componentei spinului, perpendiculară pe vectorul de împrăștiere al neutronului. Datorită acestui fapt, intensitățile relative ale împrăștierilor inelastice pentru fononi și magnoni pot fi variate printr-o rotire convenabilă a probei și astfel se pot identifica cu certitudine magnonii.

Intensitatea fasciculului de neutroni difuzat, în funcție de temperatură, prezintă la temperatura critică T_c un maxim foarte ascuțit. Această difuzie anomală este pusă pe seama fluctuațiilor magnetizării substanței feromagnetice. În teoria cîmpului molecular, luîndu-se în considerație numai ordinea la mare distanță, magnetizarea variază liniar cu cîmpul extern. În apropierea punctului de tranziție T_c, magnetizarea variază liniar pînă la o valoare $\vec{H}_1$, dată de relația

$$\vec{H}_1 = \vec{H}_i \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{3/2},$$

unde $\vec{H}_i$ este cîmpul intern sau cîmpul efectiv. Magnetizarea corespunzătoare devine

$$M_1 = M_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{1/2}.$$

La nichel, de exemplu, $H_i \approx 10^7$ Gs, iar $T_c = 631$ K, de unde rezultă $T - T_c \approx 2$ K și $H_1 \approx 1800$ Gs. Pentru $T - T_c = 0{,}5$ K, H_1 devine ~ 220 Gs.

Chiar în cîmpuri slabe, în apropierea punctului de tranziție, magnetizarea nu mai variază liniar cu cîmpul. Pentru a explica această comportare, se ia în considerație și ordinea la mică distanță, tratîndu-se mai riguros interacțiunile dintre un atom cu vecinii săi cei mai apropiați, fără să înlocuim interacțiunea acestora cu un cîmp molecular mediu.

Dreapta $\frac{1}{\chi_{fero}}(T)$ se curbează în vecinătatea lui T_c și prin extrapolare se obține $T_p > T_c$,

$$\frac{T_p}{T_c} = 1 + \frac{1}{z},$$

unde z este numărul vecinilor imediat apropiați, și

$$T_c(z \to \infty) = \frac{z\bar{I}_s}{K_B}.$$

15.8. Feromagnetismul de bandă

Modelul lui Heisenberg se referă la magnetismul electronilor localizați în atomi, deși majoritatea substanțelor feromagnetice sînt metale sau aliaje care posedă electroni liberi sau cvasiliberi. Pe de altă parte, datele experimentale dau pentru momentele magnetice ale metalelor feromagnetice valori care nu corespund unui număr întreg de magnetoni Bohr-Procopiu. De exemplu, la Fe, $p_{ef} = 3{,}37$; la Co, $p_{ef} = 3{,}27$, iar la Ni, $p_{ef} = 0{,}86$.

Un alt fapt care atrage atenția este variația magnetizării de saturație a unor aliaje, în special cele de Ni. Dacă în Ni se introduc un număr relativ mic de atomi neferomagnetici metalici, atunci momentul magnetic (atomic) (pe 1 atom de Ni) descrește liniar cu concentrația atomilor neferomagnetici,

$$\mu = \beta \mu_{B-P} C p, \tag{15.44}$$

unde C este concentrația atomilor de metal neferomagnetic, p — numărul electronilor de valență ai atomilor de impuritate, iar β —un factor de proporționalitate. Calitativ se pot face considerațiile ce urmează.

În metalele normale, electronii de valență ocupă o bandă de energie și electronii cu spinul $S_z = \pm \frac{1}{2}$ sînt în număr egal. Într-un metal paramagnetic, dacă p este numărul total de electroni de valență, atunci $p/2$ electroni au spinul $+\frac{1}{2}$, iar $p/2$ au spinul $-\frac{1}{2}$. Energia maximă a electronilor la zero Kelvin este energia Fermi, E_F. Dacă se reprezintă grafic E funcție de $g(E)$, densitatea de stări energetice, se obțin două semibenzi de energie egal ocupate cu electroni (fig. 15.10,a).

Deoarece în metalele feromagnetice intervin interacțiunile de schimb, cele două semibenzi sînt inegal ocupate (fig. 15.10, b). Energia totală a electronilor este mai mare decît cea dintr-un metal paramagnetic, iar inegalitatea ocupării celor două semibenzi poate motiva valorile fracționare ale momentelor magnetice efective. În legătură cu cele două semibenzi de energie, în feromagnetice, pot exista trei situații diferite:

a) cele două semibenzi sînt parțial ocupate cu electroni;

b) o semibandă complet liberă, iar cealaltă parțial ocupată;

c) o semibandă completă liberă, iar cealaltă parțial ocupată.

Inegalitatea celor două semibenzi are ca rezultat, datorită necompensării momentelor magnetice de spin, apariția unui moment magnetic diferit de zero. În favoarea unui feromagnetism de bandă sau a unui feromagnetism al electronilor de conducție avem următoarele argumente:

1) un număr fracționar de magnetoni Bohr-Procopiu pe atom;

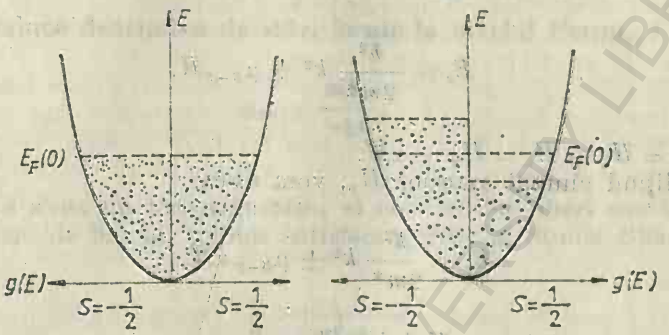


Fig. 15.10

2) existența benzilor de energie $3d$ cu lărgimea de ordinul 10^{-19} J = = 1 eV;

3) acest model descrie bine proprietățile de transport și cele termice ale metalelor din grupa $3d$.

Feromagnetismul de bandă descris de noi urmează modelul lui Stoner [7] și cel al lui Hubbard [8].

Stoner pornește de la următoarele ipoteze:

a. Electronii colectivizați (gazul electronic) se impart în două grupe autonome: electronii s, care contribuie la conductibilitatea electrică, și electronii d, care sînt răspunzători de proprietățile magnetice ale metalelor.

b. Ambele grupe de electroni considerate pot fi descrise cu modelul de bandă al feromagnetismului.

c. Pentru un număr N_e de electroni d, care corespund unui număr N_a de atomi, vom avea pe atom un număr de electroni feromagnetici q_e,

$$q_e = \frac{N_e}{N_a}. \tag{15.45}$$

La N_i, $q_e = 0{,}6$, deci nu este întotdeauna un număr întreg.

d. În raport cu o direcție dată — cea a unui cîmp magnetic extern — $\vec{B}$, cei N_e electroni feromagnetici (posesori de spini magnetici), pot avea două proiecții ale spinului: $\uparrow$ și $\downarrow$. Cele două semibenzi considerate vor avea spinii antiparaleli.

e. Distribuția electronilor, în funcție de temperatură, de cîmpul molecular și de cîmpul aplicat se supune statisticii Fermi-Dirac. În prezența unui cîmp magnetic $\vec{H}$, energia electronilor este dată de relația

$$E_e = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \pm \mu_{B-P} H. \tag{15.46}$$

Dar $H = H_0 + H_i = H_0 + \alpha \vec{M}$.

Neglijînd cîmpul exterior H_0, vom avea

$$E_e = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \pm \mu_{B-P} \alpha \vec{M}. \tag{15.47}$$

În vecinătatea lui zero Kelvin, $E_e \approx E_F$,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_F^2 \pm \mu_{B-P} \alpha \vec{M},$$

de unde rezultă

$$\hbar^2 k_F^2 = (E_F \mp \mu_{B-P} \alpha \cdot \vec{M})\, 2m^*$$

sau

$$\hbar k_F = (2m^*)^{1/2} (E_F \mp \mu_{B-P} \alpha \cdot \vec{M})^{1/2}. \tag{15.48}$$

Pentru cele două semibenzi vom avea

$$\begin{aligned} \hbar k_{F\downarrow} &= (2m^*)^{1/2} (E_F - \mu_{B-P} \alpha \cdot \vec{M})^{1/2}, \\ \hbar k_{F\uparrow} &= (2m^*)^{1/2} (E_F + \mu_{B-P} \alpha \cdot \vec{M})^{1/2}. \end{aligned} \tag{15.49}$$

Concentrația electronilor deci și a spinilor la 0 K este dată de expresia

$$n_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F \pm \mu_{B-P} \alpha \cdot \vec{M})^{1/2}.$$

Magnetizarea medie $\bar{M} = \mu_{B-P} \cdot \Delta n$, devine

$$\bar{M} = \mu_{B-P} \Delta n = \frac{\mu_{B-P}}{6\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} [(E_F + \mu_{B-P} \alpha \cdot \bar{M})^{1/2} -$$

$$- (E_F - \mu_{B-P} \alpha \cdot \bar{M})^{1/2}]. \qquad (15.50)$$

Se introduce densitatea de stări locale la nivelul Fermi,

$$\rho_F = \frac{mk_F}{\pi \hbar^2}. \qquad (15.51)$$

Pentru a avea un feromagnetism al electronilor liberi sau un feromagnetism de bandă, trebuie satisfăcut criteriul Stoner-Bloch,

$$\alpha > \frac{1}{\rho_F \mu_{B-P}^2}, \qquad (15.52)$$

unde α este coeficientul cîmpului molecular Weiss.

Feromagnetismul de bandă apare numai dacă energia de schimb este mai mare decît energia cheltuită la deplasările electronilor prin orientarea spinilor. Această condiție este îndeplinită satisfăcător la metale și aliajele a căror atomi au pături electronice interioare incomplete, pentru că în acest caz densitatea stărilor de energie este mare, iar masa efectivă mică.

Într-un mod mai general feromagnetismul de bandă poate fi explicat astfel : cele două semibenzi cu spini antiparaleli sînt ocupate inegal, datorită, după cum s-a amintit, interacțiunilor de schimb. N_1 electroni au spinul $S = \frac{1}{2}$, iar N_2 au spinul $S = -\frac{1}{2}$. Dacă diferența energiilor celor două semibenzi este ε, atunci magnetizarea corespunzătoare este : $\mu_{B-P}\varepsilon$, iar magnetizarea pe atom : $\frac{\mu_{B-P}\varepsilon}{N}$. Dacă ΔE_s reprezintă energia medie de schimb dintre doi spini (electroni) ai benzii, atunci pentru a avea o energie de schimb pe bandă relativ mare și o densitate de stări energetice, la nivelul Fermi, de asemenea mare, trebuie să fie respectată condiția

$$2\Delta E_s g(E_F) > 1. \qquad (15.53)$$

Interacțiunile de schimb dintre electroni au fost calculate de Wohlfarth [9] și pentru magnetizarea acestor sisteme găsește o expresie cu termenii la puterea a doua și a patra. Stoner a explicat cantitativ comportarea magnetică a diferitelor metale și stabilește diferența dintre valoarea magnetizării determinată și calculată la zero Kelvin și la temperaturi ridicate. Deoarece la feromagnetism contribuie uneori spinii neimperechiați de pe straturile $3d$ și $5f$, atunci momentele magnetice atomice calculate ar trebui să fie la Fe, Co, Ni și Gd: 4; 3; 2; 7 — magnetoni Bohr-Procopiu. Dar măsurătorile repetate și efectuate precis au dat valorile: Fe, Co, Ni și Gd: 2,2; 1,7; 0,6; 7,1 — magnetoni Bohr-Procopiu. Valorile fracționare și mai mici ale acestor momente magnetice atomice sînt explicate prin modelul: $s-d$. Electronii d sînt legați de atom și răspund de magnetismul atomilor, iar electronii s fiind liberi determină conducția electrică. Între electronii d și s se stabilesc interacțiuni de schimb și astfel aceste două tipuri de electroni contribuie simultan și în proporții diferite la feromagnetism. Cuplajul $s-d$ are drept consecință:

a) la $T = 0$ K rezistența electrică a feromagneticilor prezintă un termen suplimentar, proporțional cu T;

b) căldura specifică c_v prezintă o variație de la 1% la 10 %. De aici s-ar putea determina mărimea integralei de schimb.

15.9. Anizotropia magnetică

Curbele de magnetizare ale unui monocristal feromagnetic depind de direcțiile cristalografice. Astfel, pentru o sferă dintr-un monocristal de cobalt, magnetizarea de saturație, după axa senară, se obține la un cîmp de 100 Oe, iar după o direcție perpendiculară pe aceasta la un cîmp de 2000 Oe. În cristalele feromagnetice magnetizarea fiind dirijată preferențial, apare o anizotropie magnetică, definită printr-o direcție sau axă de ușoară magnetizare și una de grea magnetizare.

În cristalul de fier, cu simetrie cubică, axa de ușoară magnetizare coincide cu axa cristalografică [100], [010] sau [001], iar cea de grea magnetizare coincide cu axa [111].

În figura 15.11,a este dată curba de magnetizare la un monocristal de cobalt, iar în figura 15.11,b curbele de magnetizare la un monocristal de fier, după cele trei direcții principale.

Într-un monocristal feromagnetic magnetizarea spontană este orientată după direcția de ușoară magnetizare. Rotirea vectorului de magnetizare spontană din direcția de ușoară magnetizare în

direcția de grea magnetizare necesită o energie denumită energia de anizotropie cristalină sau energia magnetocristalină.

Energia de anizotropie va depinde de orientarea vectorului de magnetizare spontană $\vec{M}_s$, care se definește față de axele cristalografice prin cosinușii directori α_1, α_2, α_3.

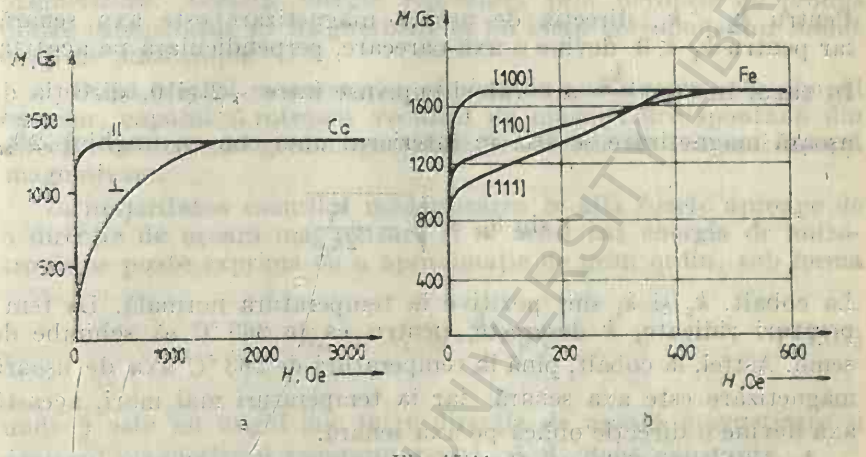


Fig. 15.11

În cazul simetriei cubice energia de anizotropie cuprinde puterile pare și este invariantă față de toate permutările valorilor α_i. Combinația de ordinul cel mai mic, care satisface condițiile de simetrie este $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ și nu descrie efectele anizotropiei. Combinația următoare este de gradul patru: $\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2$ și apoi de gradul șase: $\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$. Energia de anizotropie la structura cubică este de forma

$$E_{an} = k_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + k_2\,\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \qquad (15.54)$$

unde k_1 și k_2 sînt cele două constante de anizotropie. La Fe, $k_1 = 4{,}2 \cdot 10^5 \dfrac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$, $k_2 = 1{,}5 \cdot 10^5$ erg/cm^3, iar la Ni, $k_1 = -5 \cdot 10^4$ erg/cm^3. În sistemul SI avem: 10 erg/cm^3 $= 1 \dfrac{\text{J}}{\text{m}^3}$. La T tinzînd către T_c, k tinde la zero. Pentru $k_1 > 0$ axa cvaternară este direcția de ușoară magnetizare, iar pentru $k_1 < 0$, axa ternară este direcția de ușoară magnetizare. În monocristalele de fier muchiile cubului

sînt direcții de ușoară magnetizare. În cristalele de cobalt, care au o simetrie hexagonală, energia de anizotropie depinde de unghiul θ, dintre vectorul de magnetizare spontană $\bar{M}_s$ și axa senară, care este axa de simetrie principală,

$$E_{an} = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta. \qquad (15.55)$$

Pentru $k_2 < k_1$, direcția de ușoară magnetizare este axa senară, iar pentru $k_1 < 0$ devine o axă oarecare, perpendiculară pe aceasta. În cazul în care $\frac{k_2}{k_1}$ are valori cuprinse între -2 și 0, direcția de ușoară magnetizare se află în interiorul unui con cu unghiul $2\theta_M$,

$$\sin \theta_M = \sqrt{-\frac{k_1}{2k_2}}.$$

La cobalt, k_2 și k_1 sînt pozitive la temperatura normală. La temperaturi ridicate, k descrește, pentru ca la 263 °C să schimbe de semn. Astfel, la cobalt, pînă la temperatura de 263 °C axa de ușoară magnetizare este axa senară iar la temperaturi mai mari, această axă devine o direcție oblică pe axa senară.

În monocristalele cu direcția de ușoară magnetizare, perpendiculară pe axa senară, apare în planul (001) o anizotropie reziduală și se pot defini șase direcții de ușoară magnetizare și tot atîtea de grea magnetizare. Dacă Φ este unghiul dintre axa considerată și proiecția magnetizării în planul (001), atunci energia de anizotropie se poate exprima sub o formă mai generală,

$$E_{an} = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta + k_3 \sin^6 \theta + k_6 \sin^6 \theta \cos^6 \Phi + \\ + k_{12} \sin^{12} \theta \cos^{12} \Phi. \qquad (15.56)$$

În cazul monocristalelor cu simetrie tetragonală, energia de anizotropie este dată de relația

$$E_{an} = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta + k_3 \cos^2 \alpha \cos^2 \beta, \qquad (15.57)$$

unde α și β sînt unghiurile dintre vectorul magnetizării spontane și axele [100], [010]. Pe lîngă cristalele cu anizotropie uniaxială, există cristale în care vectorul magnetizării de saturație se poate

orienta în diferite direcții, care sînt direcții de ușoară magnetizare. În acest caz se definesc direcții de ușoară magnetizare și de grea magnetizare și direcția de cea mai ușoară magnetizare și de cea mai grea magnetizare.

În general energia de anizotropie reprezintă diferența dintre energia de magnetizare la saturație după axa de grea magnetizare și energia de magnetizare tot la saturație în lungul axei de ușoară magnetizare. Această energie reprezintă prin definiție un produs dintre intensitățile de magnetizare și un cîmp corespunzător numit cîmp de anizotropie.

După efectul macroscopic, cîmpul de anizotropie este cîmpul exterior, capabil să rotească vectorul de magnetizare spontană din direcția de cea mai grea magnetizare, în direcția de cea mai ușoară magnetizare.

În majoritatea cazurilor magnetizarea se află foarte aproape de o direcție de ușoară magnetizare și în acest caz energia de anizotropie se poate exprima cu o aproximație de prim ordin, sub forma

$$E_{an} = A_1 + \frac{A_2}{2}\beta^2, \tag{15.58}$$

unde β este un unghi mic între direcția de ușoară magnetizare și vectorul magnetizării spontane, iar A_1 și A_2 două constante.

Energia de anizotropie, exprimată prin cîmpul de anizotropie $\vec{H}_{an}$, devine

$$E_{an} = -\vec{M}_s\vec{H}_{an} = -M_sH_{an}\cos\beta = -M_sH_{an}\left(1 - \frac{\beta^2}{2}\right). \tag{15.59}$$

Comparînd (15.58) cu (15.59), rezultă

$$H_{an} = \frac{A_2}{M_s}. \tag{15.60}$$

În cristalele hexagonale, cu direcția de ușoară magnetizare paralelă cu axa senară, $A_2 = 2k_1$. Într-un cristal cubic, pentru $k_1 < 0$, direcția de ușoară magnetizare este axa [111] și $A_2 = -\frac{4}{3}k_1$, iar pentru $k_1 > 0$, la același cristal, direcția de ușoară magnetizare devine axa [100] și $A_2 = 2k_1$.

15.9.1. Interpretarea teoretică a anizotropiei

A. **Cuplajul dipol-dipol.** Primul mecanism propus pentru a explica anizotropia magnetocristalină a fost interacțiunea dipol-dipol. Din relația cîmpului creat de un dipol magnetic, pentru potențialul de interacțiune între momentele magnetice atomice, rezultă

$$V_{ij}^{D} = C_{ij}\left(\vec{S}_i\vec{S}_j - 3\frac{(\vec{S}_i\vec{S}_j)(\vec{S}_j\vec{R}_{ij})}{R_{ij}^2}\right), \tag{15.61}$$

unde

$$C_{ij} = \frac{g^2\mu_{B-P}^2}{R_{ij}^3}.$$

În cazul anizotropiei uniaxiale acest cuplaj dipol-dipol duce la o constantă de anizotropie care depinde de pătratul magnetizării de saturație și are o valoare mai mică, dar comparabilă totuși cu cea experimentală. În cristalele cubice, în aproximația de al doilea ordin se ajunge la o anizotropie mai mică cam de o mie de ori decît în cea de prim ordin. Se impune deci un alt mecanism pentru explicarea anizotropiei.

B. **Cuplajul spin-orbită.** Prin analogie cu anizotropia paramagnetică a ionilor din grupa fierului, Bloch și Gentile [15] propun cuplajul spin-orbită (cuplajul local) care se exprimă prin

$$V_{s-0} = \lambda(\vec{L}\cdot\vec{S}). \tag{15.62}$$

Variația energiei corespunzătoare acestei interacțiuni depinde de orientarea spinului și are ca efect distanțarea nivelelor energetice degenerate. Dacă E_0 reprezintă energia dintre cel mai coborît nivel și cel mai ridicat, atunci acea variație a energiei sistemului datorită cuplajului se poate exprima prin

$$\Delta E = \frac{\lambda^2}{E_0}. \tag{15.63}$$

La cobalt, de exemplu, E_0 este aproximativ 10^4 cm^{-1}, iar λ de ordinul a 100 cm^{-1} și rezultă pentru $k_1 \approx 70 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$. Van Vleck propune pentru explicarea anizotropiei și o interacțiune între orbitele atomilor magnetici vecini, care produce o variație a ener-

giei exprimată prin trei termeni: primul termen este echivalent cu o acțiune a unui cîmp molecular fiind proporțional cu magnetizarea spontană, cel de al doilea termen corespunde unui cuplaj magnetic dipolar, iar ultimul termen corespunde unui cuplaj cvadrupolar. Pentru $S = \frac{1}{2}$ acționează numai primii doi termeni, iar pentru $S \geqslant 1$ intervin toți trei. Dacă $S = \frac{1}{2}$, k_1 este negativ și corespunde rețelelor cubice centrate în volum și pe fețe.

C. **Modelul benzilor de energie.** La sugestia lui Van Vleck Brooks [11] ia în considerație contribuția electronilor liberi la anizotropia magnetică. Sub acțiunea potențialului ionilor rețelei cristaline și a celorlalți electroni, momentele magnetice orbitale ale electronilor d se vor orienta în direcția axelor cristalografice chiar în prezența unui cîmp magnetic exterior.

O interacțiune spin-orbită determină și orientarea spinilor în aceeași direcție. Brooks face următoarele aproximații:

a) interacțiunea spin-orbită este relativ mică față de cîmpul cristalin și față de forțele de schimb;

b) interacțiunea spin-orbită este aproximativ aceeași în metal și în atomul liber;

c) interacțiunea de schimb produce un decalaj al energiilor electronilor funcție de orientarea spinului: $-\delta$ pentru $\vec{S}$ paralel cu $\vec{M}$ și $+\delta$ pentru $\vec{S}$ antiparalel cu $\vec{M}$;

d) distribuția spin-orbită rămîne nemodificată față de interacțiunea spin-orbită.

Pentru a explica variația anizotropiei cu temperatura, s-au propus mai multe mecanisme dintre care amintim unul: la temperaturi foarte coborîte momentele magnetice sînt „înghețate" și în absența cîmpului sînt dirijate după direcția de ușoară magnetizare, sistemul prezentînd o entropie minimă. Pe măsură ce temperatura crește, un număr tot mai mare de momente sînt orientate în alte direcții și anizotropia scade, în timp ce entropia crește.

La temperatura Curie sau în vecinătatea ei, anizotropia devine zero, iar entropia maximă, momentele magnetice au o orientare haotică. Relația constantei de anizotropie pusă sub o formă mai generală, este

$$k_n(T) = k_n(0) \cdot \left[\left(\frac{M_s(T)}{M_0(0)} \right) \right]^{\frac{n(n+1)}{2}}, \qquad (15.64)$$

astfel pentru cristalele uniaxe se obține

$$k_1(n=2); \quad \frac{n(n+1)}{2} = 3,$$

$$k_2(n=4); \quad \frac{n(n+1)}{2} = 10,$$

iar pentru cele cubice,

$$k_1(n=4); \quad \frac{n(n+1)}{2} = 10,$$

$$k_2(n=6); \quad \frac{n(n+1)}{2} = 21.$$

15.10. Domenii feromagnetice

Pentru a explica faptul că într-un cristal feromagnetic la $T < T_c$, deși există o magnetizare spontană el nu apare magnetizat. P. Weiss (1907) consideră cristalul format din mai multe regiuni magnetizate spontan la saturație și orientate în toate direcțiile. Aceste regiuni din monocristalele feromagnetice, magnetizate spontan la saturație, se numesc domenii magnetice și apar ca rezultat al unei concurențe dintre interacțiunea de schimb și cea magnetică. Forțele de schimb acționează la mică distanță și au tendința să orienteze spinii paraleli, în timp ce forțele magnetice acționează la mare distanță și prin polii magnetici creați se opun orientării paralele a spinilor.

Structura de domenii rezultă deci din posibilitatea de a cobori energia unui corp magnetic prin trecerea de la o stare saturată cu energie magnetică mare la alta cu o structură de domenii și cu energia mai mică.

Structura cu energie liberă minimă va prezenta un anumit grad de neuniformitate a magnetizării, deci o structură de domenii. Astfel la un monocristal feromagnetic, magnetizat uniform, densitatea de energie este de $10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$, față de densitatea de $10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ în starea de domenii magnetice. Energia liberă a cristalului feromagnetic cuprinde

$$W = W_s + W_{an} + W_M + W_H.$$

Energia de schimb este

$$W_s = \frac{CI_s}{aM_s^2}\int_V [(\Delta M_x)^2 + (\Delta M_y)^2 + (\Delta M_z)]\mathrm{d}V, \qquad (15.65)$$

unde a este constanta rețelei, iar $C = \frac{1}{2}$; 1; 2, pentru o rețea cubică.

Energia de anizotropie magnetică,

$$W_{an} = \frac{k}{M_s^2}\int_V g(M_x^2,\ M_y^2,\ M_z^2)\mathrm{d}V; \qquad (15.66)$$

$g(M_x^2, M_y^2, M_z^2)$ este o funcție de distribuție a momentelor magnetice care definește tipul de anizotropie.

Energia sarcinilor magnetice de volum și de suprafață,

$$W_M = \frac{1}{2}\int_V \rho V_i \mathrm{d}V + \frac{1}{2}\int_S \sigma V_e \mathrm{d}S; \qquad (15.67)$$

V_e și V_i sînt potențialele distribuțiilor de sarcină în exteriorul și interiorul cristalului.

Energia în cîmpul H, aplicat după o direcție Oz,

$$W_H = -H\int_V M_s \mathrm{d}V. \qquad (15.68)$$

Problema principală este de a determina funcțiile $M_x(x, y, z)$; $M_y(x, y, z)$; $M_z(x, y, z)$, adică să se determine distribuția magnetizării pentru care energia liberă a cristalului, de formă și dimensiuni cunoscute, să fie minimă. Forma și dimensiunile domeniilor depind de natura, forma și dimensiunile cristalului precum și de modul în care este tăiat față de direcțiile de cea mai ușoară magnetizare.

I. **Cristale cu simetrie uniaxială.** După valorile lui k și I_s pot apărea structuri de domenii cu poli magnetici liberi, fără poli magnetici sau de forme intermediare. Dacă L este dimensiunea cristalului după direcția de ușoară magnetizare și d dimensiunea transversală a domeniilor, energia liberă a cristalului se poate exprima prin

$$W = \gamma\frac{L}{d} + \frac{k}{2}d, \qquad (15.69)$$

unde γ este densitatea de energie în peretele de domeniu care constituie subiectul paragrafului următor. Din condiția de minim a energiei libere, rezultă

$$\frac{\partial W}{\partial d} = \frac{k}{2} - \gamma \frac{L}{d^2} = 0,$$

de unde se obține

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\gamma L}{k}} \tag{15.70}$$

și

$$W_0 = \sqrt{2\gamma k L}. \tag{15.71}$$

Dimensiunea minimă și energia minimă a domeniilor magnetice în cristalele uniaxe variază cu $\sqrt{L}$, iar structura de domenii prezintă la suprafața cristalului domenii de închidere a fluxului magnetic. O astfel de structură, o prezintă figura 15.12. La structura cu poli liberi, densitatea de energie magnetică, într-o distribuție alternativă de poli, pe o suprafață considerată infinită, se exprimă prin

$$W_{mag} = aM_s^2 d.$$

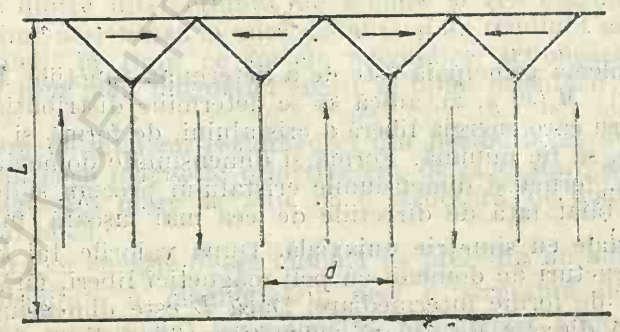


Fig. 15.12

Deci energia liberă devine

$$W = \gamma \frac{L}{d} + aM_s^2 d \tag{15.72}$$

și din $\frac{\partial W}{\partial d} = 0$, rezultă

$$d_0 = \sqrt{\frac{\gamma L}{2a M_s^2}}. \tag{15.73}$$

Pentru $a = 0{,}85$ apare o structură de domenii sub forma unor benzi paralele, ca în figura 15.15, a, iar pentru $a = 0{,}53$ rezultă o structură cu poli în formă de tablă de șah, ca în figura 15.13,b. Ca structuri intermediare pot să apară domenii invers magnetizate sau domenii separate prin pereți ondulați a căror amplitudine se micșorează spre interiorul cristalului.

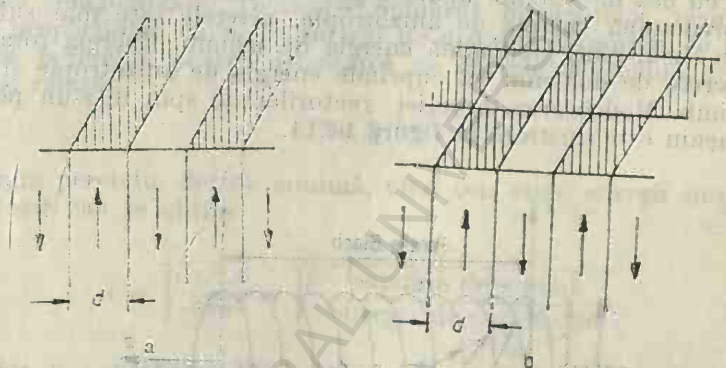


Fig. 15.13

II. **Cristale cu simetrie cubică.** În aceste cristale apar de asemenea domenii de închidere la suprafață, deoarece energia de anizotropie fiind neglijabilă, acționează numai energia de magnetostricțiune. Densitatea de energie magnetoelastică se poate exprima prin

$$\rho_{el} = \frac{1}{2} C_1 \lambda_{100}^2,$$

unde C_1 este constanta elastică, iar λ_{100} — constanta de magnetostricțiune. Folosind aceleași relații ca la cristalele uniaxe, obținem

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\gamma L}{\rho_{el}}}; \quad W_0 = \sqrt{2\gamma \rho_{el} L}. \tag{15.74}$$

Se observă că energia magnetostrictivă are tendința de a micșora dimensiunile domeniului.

15.11. Pereți de domenii magnetice

Regiunea din cristal în care orientarea spinilor se schimbă continuu de la direcția orientării magnetizării într-un domeniu la direcția orientării magnetizării în domeniul alăturat se numește perete de domeniu. Această noțiune a fost introdusă de Felix Bloch în 1932 [12]. Dacă această tranziție ar avea loc numai printr-un plan reticular, ar apărea atomi vecini cu spinii antiparaleli și energia de schimb ar fi mare. În tranziția pe mai multe plane, printr-un șir de atomi, între spinii vecini unghiul este mic și astfel energia de schimb este mult mai mică. Deoarece spinii nu sînt orientați după direcția de ușoară magnetizare, apare și o anizotropie. Din echilibrul acestei energii cu cea de schimb apare o grosime finită a pereților Bloch. Cînd predomină energia de anizotropie, peretele este mai subțire decît în cazul cînd predomină energia de schimb. Energia totală a unui perete de domeniu va cuprinde energia de anizotropie și cea de schimb. Modificarea direcției vectorilor de spin într-un perete de domeniu este ilustrată în figura 15.14.

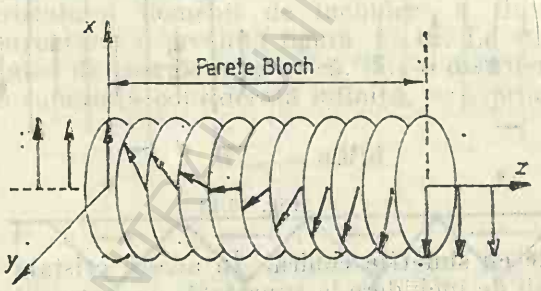


Fig. 15.14

Energia de schimb a doi atomi vecini a căror spini fac un unghi $\delta\theta$ se poate exprima aproximativ sub forma

$$W_s = -A\cos\delta\theta \approx -A + \frac{A}{2}(\delta\theta)^2,$$

unde $A = 2I_sS^2$. Pentru unitatea de suprafață din două straturi atomice vecine vom avea

$$\frac{W_i}{S} = \gamma_s = \frac{1}{a^2}\frac{A}{2}(\delta\theta)^2,$$

a fiind distanța interatomică. Dacă peretele cuprinde numai aceste două plane reticulare, atunci $\delta\theta$ reprezintă variația pe toată grosimea peretelui, iar δ este chiar grosimea peretelui. În acest caz $n = \frac{\delta}{a}$, iar la o variație liniară a unghiului θ, se poate scrie $\delta\theta = \frac{\pi}{n}$. Cu aceste considerente densitatea energiei de schimb este dată de relația

$$\gamma_s = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{A}{2} \left(\frac{\pi}{n}\right)^2 \cdot n = \frac{\pi^2}{2} \frac{A}{a^2} \frac{1}{n}. \tag{15.75}$$

Energia de anizotropie provine, dacă privim din alt punct de vedere, din neorientarea momentelor magnetice de spin în direcția de ușoară magnetizare. Deoarece numărul momentelor neorientate este proporțional cu n — numărul de distanțe interatomice pe grosimea peretelui, pentru densitatea de energie de schimb se poate folosi relația

$$\gamma_{an} = kna. \tag{15.76}$$

Energia peretelui devine minimă, cînd cele două energii sînt egale. În acest caz se obține

$$n = \sqrt{\frac{\pi^2 A}{2ka^2}} \simeq \sqrt{\frac{\text{energia de schimb}}{\text{energia de anizotropie}}}. \tag{15.77}$$

La fier, n — numărul distanțelor interatomice în grosimea peretelui — este de aproximativ 300. Din (15.77) și (15.75) rezultă

$$\gamma_p = \frac{\pi\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{\frac{Ak}{a}}.$$

În general valorile obținute cu această relație sînt mai mici, fiindcă s-a neglijat densitatea de sarcină magnetică. Dacă distribuția reală de sarcină magnetică determină o scădere a energiei la suprafața peretelui, apare posibilitatea de divizare a domeniilor în altele mai mici.

Pentru a stabili o expresie mai generală pentru energia pereților de domenii, se exprimă energia de schimb și cea de anizotropie în funcție de θ, unghiul dintre spinii a doi termeni vecini care variază continuu pe toată lățimea peretelui. Astfel,

$$\gamma_p = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[kf(\theta) + A' \left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 \right] dx, \tag{15.78}$$

unde primul termen corespunde energiei de anizotropie, iar cel de al doilea energiei de schimb a unei pături de atomi cu grosimea dx. A' este legat de A prin relația

$$A' = \frac{z A a^2}{6} \sin^2 \varphi, \tag{15.79}$$

unde z sînt vecinii de ordinul întîi ai atomului considerat, iar φ unghiul dintre $\vec{M}_s$ și normala la perete ca axă Ox. Pentru ca energia dată de (15.79) să fie nulă trebuie ca

$$A' \left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 = k f(\theta), \tag{15.80}$$

de unde se obține

$$dx = \sqrt{\frac{A'}{k}} \cdot \frac{d\theta}{\sqrt{f(\theta)}}. \tag{15.81}$$

Din (15.78) și (15.80) rezultă

$$\gamma_p = \int_{\theta_1}^{\theta_2} 2k f(\theta)\, dx,$$

iar cu (15.81) se obține

$$\gamma_p = 2k \sqrt{\frac{A'}{k}} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{f(\theta)}\, d\theta.$$

Înlocuindu-se A' cu valoarea din (15.82), se ajunge la expresia

$$\gamma_p = \gamma_0 \sin \varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{f(\theta)}\, d\theta, \tag{15.82}$$

unde

$$\gamma_0 = a \sqrt{\frac{2zkA}{3}}.$$

La Fe, Co, Ni, γ_0 are valorile 1,3; 2,3 și 0,17. Într-un cristal uniax, în care axa de simetrie principală coincide cu direcția de ușoară magnetizare, domeniile vecine vor avea vectorii de magneti-

zare spontană antiparaleli, iar peretele Bloch este un perete de 180°. Deoarece „sarcina magnetică" de suprafață lipsește, magnetizarea se va roti paralel cu suprafața domeniului. Energia de anizotropie se poate exprima într-o primă aproximație sub forma

$$f_a(\theta) = f(\theta) = k \sin^2\theta$$

și din (15.81) se obține

$$\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{A'}{k^2}} \cdot \frac{\mathrm{d}\theta}{\sin\theta}$$

sau

$$\mathrm{d}x = \delta_0 \frac{\mathrm{d}\theta}{\sin\theta},$$

de unde rezultă:

$$x = \delta_0 \ln \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}$$

sau

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \mathrm{e}^{x/\delta_0} \tag{15.83}$$

Legătura dintre θ și x o vom stabili astfel

$$\operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2} = \frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\cos^2 \frac{\theta}{2}}$$

și

$$\frac{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}}{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}} = \frac{1}{\cos\theta}$$

sau

$$\cos\theta = \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}}{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}},$$

Folosind (15.83), rezultă

$$\cos\theta = -\operatorname{th}\left(\frac{x}{\delta_0}\right). \qquad (15.84)$$

Dependența lui θ de $\left(\frac{x}{\delta_0}\right)$ este prezentată în figura 15.15.

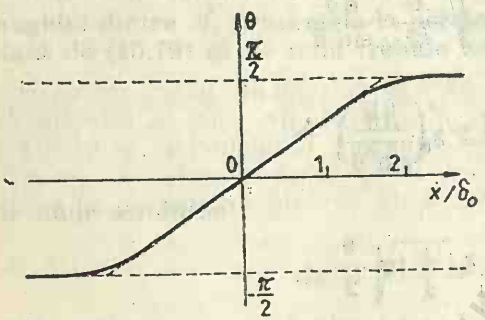


Fig. 15.15

Fierul cristalizează în sistemul cubic și direcțiile de ușoară magnetizare coincid cu axele cuaternare. Structura de domenii va cuprinde pereți Bloch la 180° care separă domenii cu magnetizare antiparalelă și pereți Bloch la 90° care separă domenii cu magnetizare perpendiculară. Dacă vectorii de magnetizare spontană ale celor două domenii au direcții paralele cu suprafața peretelui și normala este paralelă la o axă cuaternară, atunci de la un domeniu la celălalt se trece printr-o rotație de 90°. Pereții la 90° sînt nestabili, datorită tensiunilor interne provocate de magnetostricțiune. În pereții la 180° magnetizarea este orientată perpendicular pe normala la perete și tensiunile care apar în acest tip de perete sînt anulate de către tensiunile din domeniile alăturate.

15.12. Ciclul de histerezis

O probă feromagnetică încălzită peste temperatura Curie și răcită apoi sub această temperatură, într-un blindaj magnetic, prezintă macroscopic o magnetizare nulă.

Demagnetizarea se poate face și prin acțiunea repetată a unui cîmp magnetic alternativ, descrescător, la zero. Dacă asupra acestei probe se acționează cu un cîmp magnetic continuu $\vec{H}$, de intensitate crescătoare și se măsoară inducția magnetică $\vec{B}$, valorile acestor mărimi înscrise într-un sistem de coordonate (B, H) dau curba de primă magnetizare cu cele trei regiuni caracteristice: OA, AB și BC indicate pe figura 15.16. Deoarece în regiunea BC inducția B atinge valoarea maximă, obținută în practică, această curbă se mai numește curba tehnică de magnetizare. În fenomenele de magneti-

zare au loc procese de natură diferită, datorită cărora inducția magnetică $\vec{B}$ nu urmează întocmai variațiile lui $\vec{H}$.

Valorile lui $\vec{B}$ corespunzătoare cîmpului $\vec{H}$ cu intensități diferite în ambele sensuri, transcrise pe un sistem de coordonate dau

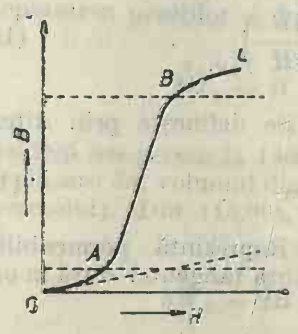


Fig. 15.16

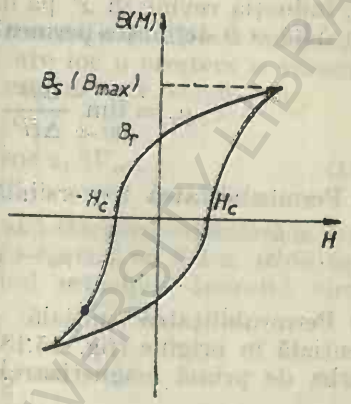


Fig. 15.17

ciclul de histerezis sau curba de histerezis. Figura 15.17 prezintă o astfel de curbă de histerezis. Din ciclul de histerezis se definește: a) inducția de saturație B_s (B_{max}); b) inducția remanentă B_r sau magnetizarea M_r, care reprezintă valorile mărimilor respective la $H = 0$; c) cîmpul coercitiv (forța coercitivă) H_c este intensitatea cîmpului magnetic exterior care anulează magnetizarea remanentă. Aceste mărimi sînt sensibil modificate de tratamentele termice și mecanice la care sînt supuse probele.

Permeabilitatea magnetică este mărimea care caracterizează comportarea substanțelor feromagnetice în cîmpuri magnetice și se definește în diferite condiții.

a) Permeabilitatea diferențială — μ_d. La o creștere ΔH a cîmpului corespunde o creștere ΔB a inducției magnetice și se definește

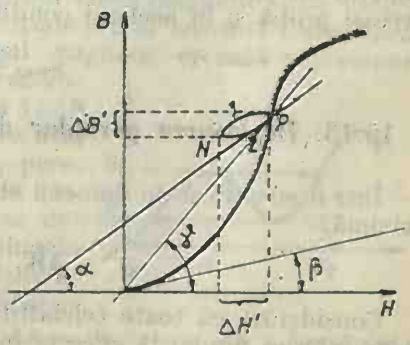


Fig. 15.18

$$\mu_d = \lim_{\Delta H \to 0} \frac{\Delta B}{\Delta H} = \frac{dB}{dH} = \operatorname{tg} \alpha. \qquad (15.85)$$

b) Permeabilitatea reversibilă — μ_r. La o scădere relativ mică a cîmpului magnetic $\overline{H}$, inducția $\overline{B}$ nu ia valorile corespunzătoare curbei de magnetizare. După cum se vede și din figura 15.18 la o scădere a cîmpului cu $\Delta H'$ inducția scade cu $\Delta B'$ ajungînd din punctul P în punctul N pe drumul (1). Cîmpul revenind la valoarea din P, inducția revine în P pe drumul $N2P$. Panta buclei $P1N2P$ pentru $\Delta H' \to 0$ definește permeabilitatea reversibilă,

$$\mu_r = \lim_{\Delta H' \to 0} \frac{\Delta B'}{\Delta H'} = \left(\frac{dB}{dH} \right)_{\Delta H' = 0}. \qquad (15.86)$$

c) Permeabilitatea ireversibilă μ_{ir}. Se definește prin diferență

$$\mu_d - \mu_r = \mu_{ir}. \qquad (15.87)$$

d) Permeabilitatea inițială — μ_i. Reprezintă permeabilitatea diferențială în origine (fig. 15.18) — panta tangentei dusă în origine la curba de primă magnetizare,

$$\mu_i = \lim_{\substack{H \to 0 \\ \Delta H \to 0}} \frac{\Delta B}{\Delta H} = \frac{dB}{dH} = \operatorname{tg} \beta. \qquad (15.88)$$

e) Permeabilitatea maximă — μ_{max}. Curbele $\mu = f(H)$ la o probă magnetizată, prezintă un maxim la o anumită valoare a lui $\overline{H}$. Valoarea lui μ_{max} este dată de panta tangentei ce trece prin origine și punctul cu panta cea mai mare a curbei de primă magnetizare la aceeași probă și în aceleași condiții (fig. 15.20),

$$\mu_{max} = \operatorname{tg} \gamma.$$

15.13. Deplasarea pereților de domenii

Într-o structură de domenii energia totală W_t a cristalului este minimă,

$$\delta W_t = 0$$

Considerăm că toate celelalte tipuri de energie rămîn constante și ne referim numai la energia în cîmpul exterior $\overline{H}$. Dacă V_i este volumul unui domeniu i și φ_i — unghiul dintre $\overline{M}_s$ și cîmpul $\overline{H}$, energia potențială este

$$W_H = -H M_s \sum_i V_i \cos \varphi_i.$$

Variația acestei energii poate fi provocată fie prin variația volumului V_i a domeniului, fie prin variația direcției de magnetizare, deci

$$\delta W_H = HM_s \sum \cos \varphi_i \delta V_i + HM_s \sum V_i \delta \cos \varphi_i. \tag{15.89}$$

Pentru $\delta V_i = 0$, cîmpul determină numai o rotație a magnetizării în domeniu, iar pentru $\delta \cos \varphi_i = 0$, are loc o creștere a volumului, prin deplasarea pereților și de acest caz ne vom ocupa,

$$\delta W_H = HM_s \sum \cos \varphi_i \, \delta V_i. \tag{15.90}$$

Se consideră un perete la 180° și o axă Ox perpendiculară la perete. La o deplasare δx, volumul domeniului variază cu $S \delta x$. (S — suprafața peretelui). Din (15.90), aplicînd principiul lucrului virtual, rezultă

$$\delta W_H = 2H(x) \cdot M_s \cos \varphi S \delta x \tag{15.91}$$

și

$$H(x) = \frac{1}{2S \cos \varphi} \left(\frac{\delta W}{\delta x} \right). \tag{15.92}$$

Deci poziția peretelui, în prezența unui cîmp magnetic, este determinată de gradientul energiei potențiale sau al energiei libere dacă celelalte energii nu variază. Cîmpul magnetic crează o presiune asupra peretelui care duce la creșterea volumului domeniului. Astfel din figura 15.19 se observă că la $H = 0$, peretele se află în poziția x_0. Într-un cîmp $H < H_1$ peretele se deplasează reversibil pînă la poziția x_1, pentru ca la $H > H_1$ să se deplaseze ireversibil de la x_1 la x_2 și dincolo de x_2 deplasările devin iarăși reversibile. Aceste deplasări provoacă modificarea magnetizării inițiale a cristalului. La o deplasare dx a peretelui, din (18.91) scrisă sub altă formă, rezultă

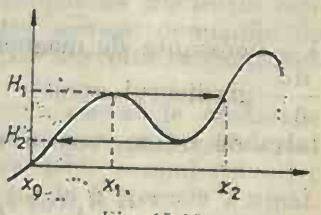


Fig. 15.19

$$\left(\frac{dW}{dx} \right)_{x = x_0 + dx} = 2HM_s S_i \cos \varphi_i \approx \Delta x \cdot \left(\frac{d^2 W}{dx^2} \right)_{x = x_0},$$

de unde rezultă

$$\Delta x \approx \frac{2 H M_s S_i \cos \varphi_i}{\left(\frac{d^2 W}{dx^2}\right)_{x=x_0}}. \tag{15.93}$$

Acestei deplasări îi corespunde magnetizarea

$$\Delta M_i = 2 M_s S_i \cos \varphi_i \Delta x = \frac{4 M_s^2 S_i \cos^2 \varphi_i}{\left(\frac{d^2 W}{dx^2}\right)_{x=x_0}} H. \tag{15.94}$$

Pentru susceptibilitatea inițială, adică la deplasări mici de la starea de echilibru, rezultă

$$\chi_i = \frac{\sum \Delta M_i}{H} = 4 M_s^2 \cdot \sum \frac{S_i^2 \cos^2 \varphi_i}{\left(\frac{d^2 W}{dx^2}\right)_{x=x_0}}. \tag{15.95}$$

În cazul unui perete la 90° cîmpul $\vec{H}$ va face cu $\vec{M}_s(1)$ unghiul θ_1 și cu $M_s(2)$ unghiul θ_2. Efectul cîmpului poate fi considerat ca efectul unei presiuni exercitate asupra peretelui

$$p = H M_s(\cos \theta_1 - \cos \theta_2). \tag{15.96}$$

Tensiunile interne din cristal se opun deplasării peretelui cu o energie

$$W_\sigma = \frac{3}{2} \lambda \left(\frac{d\sigma}{dx}\right) \cdot \Delta x; \tag{15.97}$$

λ — constanta de magnetostricțiune, Δx — deplasarea peretelui și $\frac{d\sigma}{dx}$ gradientul acestor tensiuni interne. La echilibru, pe unitatea de volum, vom avea

$$H M_s(\cos \theta_1 - \cos \theta_2) = \frac{3}{2} \lambda \left(\frac{d\sigma}{dx}\right) \cdot \Delta x,$$

de unde rezultă

$$H = \frac{3 \lambda \left(\frac{d\sigma}{dx}\right) \Delta x}{2 M_s(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)}. \tag{15.98}$$

Dacă S_t este suprafața totală a unui cm³ din peretele la 90°, atunci prin deplasarea Δx a peretelui are loc o variație a magnetizării

$$\Delta M = M_s(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)\cdot S_t \Delta x$$

și susceptibilitatea magnetică corespunzătoare, devine

$$\chi_i = \frac{\Delta M}{H} = \frac{M_s(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)S_t \cdot \Delta x}{3\lambda\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)\cdot \Delta x} = \frac{2M_s(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)}{}$$

$$= \frac{2M_s^2(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)^2 S_t}{3\lambda\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)}. \qquad (15.99)$$

Deplasările de pereți, reversibile sau ireversibile, au un rol însemnat în procesele de magnetizare. Astfel într-un monocristal magnetizat la saturație pentru a inversa magnetizarea trebuie să apară un domeniu cu magnetizarea de sens invers care să se dezvolte apoi pentru a cuprinde tot monocristalul. Un astfel de domeniu invers poate să apară la o anumită valoare a cîmpului exterior numit cîmp de nucleație $\overline{H}_n$ și se poate dezvolta la un cîmp mai mare decît cîmpul de propagare — $\overline{H}_p$. Valorile acestor două cîmpuri limită depind de natura probei, de densitatea defectelor de structură ș.a.

Domeniile de magnetizare inversă se numesc „germeni" sau „nuclee" de magnetizare și apar obișnuit pe lîngă defectele de structură. În multe substanțe feromagnetice cîmpul de nucleație este foarte mic și ca „germeni" de magnetizare servesc domeniile de închidere de la suprafața cristalului care se pot dezvolta sub acțiunea unui cîmp mai mare decît $\overline{H}_p$.

În deplasarea lor pereții întîmpină unele obstacole create de neomogenitățile din cristal. Valoarea cîmpului care poate să deplaseze peretele pe întreaga probă nu-i altceva decît cîmpul coercitiv — $\overline{H}_c$. În acest caz proba prezintă un ciclu de histerezis normal. Dacă $\overline{H}_n$ este mai mare decît cîmpul de propagare $\overline{H}_p$ și decît cîmpul coercitiv respectiv, apar „germeni" de magnetizare care se dezvoltă repede și cuprind toată proba. Ciclul de histerezis este acum dreptunghiular și seamănă cu cel al unei particule monodomenice. Astfel de cicluri dreptunghiulare prezintă și firele feromagnetice sub tensiuni longitudinale.

Viteza de propagare a unui perete de domeniu a fost măsurată prima dată de către Sixtus și Tonks în 1931 [13] la un fir de permalloy. Schema dispozitivului folosit este dată în figura 15.20. Un fir de permalloy, lung de 1 m, coaxial cu bobina S este întins prin tracțiunea σ. Bobinele B_1 și B_2 vor culege semnalele din două regiuni ale firului. Bobina B_0 va crea un cîmp suplimentar $\overline{H}$ de scurtă durată. Firul fiind magnetizat inițial la saturație și introdus în bobina S, cîmpul antagonist al acesteia $\overline{H}$ aduce magnetizarea firului într-o stare metastabilă. Dacă acel cîmp $\overline{H}$ creat local la capătul firului este mai mare decît $\overline{H}_n$, va apărea un domeniu magnetizat paralel cu $\overline{H}$, care se va propaga în lungul firului. Viteza de propagare rezultă din intervalul de timp care se scurge între semnalele recepționate de bobinele B_1 și B_2 și distanța dintre ele.

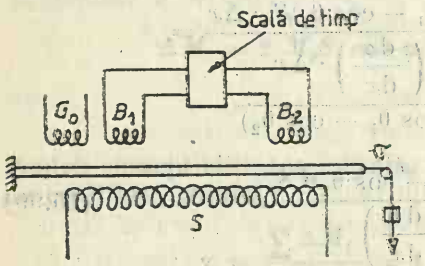


Fig. 15.20

Pentru a deduce viteza de deplasare a unui perete plan, vom considera energiile ce trebuie învinse prin deplasare:

— curenții de inducție Foucault se vor opune cu

$$E_i = \frac{2\vec{M}_s \cdot \vec{v}}{G_i};$$

— spinii vor întîmpina la rotații energia

$$E_s = \frac{2\vec{M}_s \cdot \vec{v}}{G_s};$$

— neomogenitățile vor fi învinse cu energia

$$E_p = 2\vec{M}_s \cdot \overline{H}_p.$$

Toate aceste energii vor fi luate de la energia de magnetizare prin trecerea de la valoarea $+M_sH$ la $-M_sH$

$$2\vec{M}_s \cdot \overline{H} = 2\vec{M}_s \cdot \vec{v}\left(\frac{1}{G_s} + \frac{1}{G_i}\right) + 2\vec{M}_s \cdot \overline{H}_p,$$

de unde rezultă

$$\vec{v} = G(\vec{H}_i - \vec{H}_p), \tag{15.110}$$

unde $\vec{v}$ este viteza de deplasare a peretelui, iar $\frac{1}{G} = \frac{1}{G_i} + \frac{1}{G_s}$. Dacă $\sigma = 0$, atunci $\vec{H}_a = \vec{H}_p$, iar pentru $\sigma \neq 0$, $\vec{H}_a$ crește simțitor cu σ, în timp ce $\vec{H}_p$ scade repede la zero. La permalloy, pentru $\sigma = 10 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$, $\vec{H}_p$ scade de la 0,3 Oe la 0,07 Oe, iar $\vec{H}_a$ este aproximativ de 1 Oe. Pentru $H = 0{,}4$ Oe și cu valorile de mai sus, viteza de propagare este de aproximativ $160 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

15.14. Magnetizarea în cîmpuri slabe. Legea lui Rayleigh

Din unele rezultate experimentale, Lord Rayleigh stabilește în 1887 legea de magnetizare în cîmpuri slabe, adică în cîmpuri mai mici decît cîmpurile coercitive ale substanțelor respective. Dacă în cîmpul $\vec{H}'$ substanța posedă magnetizarea $\vec{M}'$, atunci magnetizarea $\vec{M}$ în cîmpul $\vec{H}$ este dată de relația

$$M = M' + \chi_i(H - H') \pm \frac{\alpha}{2}(H - H')^2, \tag{15.101}$$

care exprimă legea lui Rayleigh; χ_i reprezintă susceptibilitatea inițială, α — un coeficient, iar semnul $\pm$ corespunde cazului cînd $H > H'$ sau $H < H'$. În cazul unui ciclu de histerezis, cînd cîmpul variază între limitele $\pm H_m$ și magnetizarea între $\pm M_m$, atunci pentru ramura ascendentă a ciclului, din (15.101) unde $H = -H_m$ și $M' = -M_m$, rezultă

$$M = -M_m + \chi_i(H + H_m) \pm \frac{\alpha}{2}(H + H_m)^2.$$

Pentru $H = H_m$ și $M = M_m$, se obține

$$M_m = \chi_i H_m + \alpha H_m^2.$$

Din ultimele două relații, pentru ramura ascendentă a ciclului avem

$$M = (\chi_i + \alpha H_m)H - \frac{\alpha}{2}(H_m^2 - H^2). \tag{15.102}$$

și pentru cea descendentă

$$M = (\chi_i + \alpha H_M)H + \frac{\alpha}{2}(H_m^2 - H^2). \qquad (15.103)$$

Din ultimele două relații, pentru $H = 0$, obținem magnetizarea remanentă M_r,

$$M_r = \pm \frac{\alpha}{2} H_m^2, \qquad (15.104)$$

iar din aceleași relații pentru $M = 0$, H devine H_c, cîmpul coercitiv

$$H_c = \pm \frac{\chi_i + \alpha H_m}{\alpha} \mp \sqrt{\frac{(\chi_i + \alpha H_m)^2}{\alpha^2} \pm H_m^2}$$

sau

$$H_c = \pm \frac{\chi_m}{\alpha} \mp \sqrt{\frac{\chi_m^2}{\alpha^2} + H_m^2}, \qquad (15.105)$$

unde

$$\chi_m = \chi_i + H_m.$$

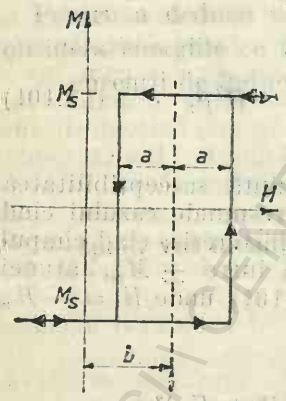


Fig. 15.21

Pe întreg ciclul magnetizarea variază cu

$$\Delta M = 2M_m$$

și din relația $M_m = \chi_i H_m + \alpha H_m^2$, rezultă

$$\Delta M = 2\chi_i H_m + 2\alpha H_m^2. \qquad (15.106)$$

Primul termen reprezintă magnetizarea prin procesele reversibile ΔM_r, iar al doilea termen reprezintă magnetizarea prin procese ireversibile $-\Delta M_{ir}$ — care variază cu H^2,

$$\Delta M = \Delta M_r + \Delta M_{ir}.$$

Preisach [14] pentru a explica comportarea părții ireversibile a ciclului de magnetizare Rayleigh, consideră că substanța este formată dintr-un număr foarte mare de porțiuni (particule), fiecare porțiune avînd un ciclu de histerezis dreptunghiular cu lățimea $2a$ (a — proporțional cu H_c) și decalat pe abscisă în lungul cîmpului H cu mărimea b. Caracteristicile unui ciclu elementar Preisach sînt date în figura 15.21. În 1942 L. Néel [20] generalizează procedeul

lui Preisach. Prin reprezentarea grafică a energiei totale a pereților în funcție de deplasările reversibile se obține un contur poligonal, care reprezintă de fapt ciclurile lui Preisach desfășurate.

15.15. Cîmpul coercitiv

Experiența arată că pentru a anula magnetizarea remanentă a unei probe feromagnetice este necesar un cîmp exterior denumit cîmp coercitiv (forță coercitivă). Din punct de vedere microscopic cîmpul coercitiv reprezintă cîmpul care scoate pereții Bloch din pozițiile lor de echilibru și-i deplasează reversibil pe o distanță maximă posibilă. Mărimea cîmpului coercitiv la deplasarea reversibilă a unui perete plan omogen este dată de relația (15.105). Néel a arătat că ipoteza pereților plani, omogeni, introdusă de Becker și Kersten, duce întotdeauna la valori mai mici ale cîmpului coercitiv. Valorile experimentale mai mari pot fi interpretate numai în cazul deplasării unor pereți deformați. Deformațiile constau din neomogenități în distribuția magnetizărilor și pot fi provocate fie de tensiunile interne, care modifică direcția magnetizării, fie de incluziunile nemagnetice, care schimbă valoarea magnetizării medii locale. Efectele acestor tensiuni sau incluziuni pot fi socotite echivalente cu cele ale unui cîmp magnetic de dispersie. Tensiunile interne ușurează deplasarea pereților și cîmpul coercitiv scade. Incluziunile magnetice blochează deplasarea pereților, deoarece în prezența acestora energia pereților devine mai mică și în acest mod cîmpul coercitiv crește. Cîmpul coercitiv la fier, substanță slab magnetostrictivă, este determinat de prezența incluziunilor magnetice, în timp ce la nichel, care este puternic magnetostrictiv, intervin în mod hotărîtor tensiunile interne.

Contribuția impurităților la cîmpul coercitiv este relativ mare la temperaturi joase și scade la temperaturi ridicate. Contribuția tensiunilor interne la cîmpul coercitiv crește cu temperatura pînă la o valoare maximă deasupra lui 0°C și apoi scade pînă la anulare.

15.15. Magnetizarea în cîmpuri intense

În cîmpurile intense, în apropierea saturației, magnetizarea are loc prin rotații.

După Weiss și Forrer [16] magnetizarea unității de volum, în cîmpuri de $10^4 - 10^5$ A/m se poate exprima prin relația

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \frac{c}{H^3} \dots\right) + \chi_0 H, \quad (15.107)$$

care exprimă legea de magnetizare în apropierea saturației, stabilită pe cale experimentală. Din (15.107) rezultă

$$\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H} = M_s\left(\frac{a}{H^2} + \frac{2b}{H^3} + \frac{3c}{H^4}\right) + \chi_0 = \chi_0 + \sum_{k\geq 2}\frac{C_k}{H^k}. \tag{15.108}$$

Pentru magnetizarea în cîmpuri mai intense se folosește relația

$$M = M_s\left(1 - \frac{b}{H^2}\right) + \chi_0 H. \tag{15.109}$$

Existența termenului $\frac{1}{H}$ nu este încă explicată. Ar trebui găsit un model după care, în cîmpuri pînă la 10^5 A/m, magnetizarea să varieze cu $\frac{1}{H}$, iar în cîmpuri mai intense cu $\frac{1}{H^2}$. Datele experimentale nu susțin un astfel de model. Néel găsește la fierul poros o dependență a magnetizării de $\frac{1}{H}$ în cîmpuri pînă la $4\cdot10^5$ A/m, iar în cîmpuri mai slabe o dependență de $\frac{1}{H^2}$. La un fir de nichel recopt, în cîmpuri de la $1{,}2\cdot10^4\ \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}}$ la $6\cdot10^4\ \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}}$ magnetizarea depinde de $\frac{1}{H^2}$. Neconcordanța dintre teorie și experiență se datorește în mare parte faptului că s-au neglijat efectele anizotropiei și ale interacțiunilor magnetice dintre cristalite. Cîmpul local din probă cuprinde pe lîngă cîmpul exterior și un cîmp intern creeat de cristalitele vecine și în acest sens relația (15.109), devine

$$M = M_s\left[1 - \frac{C_2}{M_s^2(H + C_2M_s)^2}\right], \tag{15.110}$$

care este verificată experimental în cîmpuri magnetice mai mari de $8\cdot10^5$ A/m.

1. Weiss, P. H., „J. Phys.", 6, 667 (1907).
2. Heitler, W., London, F., „Z. Phys.", 44, 455 (1927).
3. Heisenberg, W., „Z. Phys.", 49, 619 (1928).
4. Ising, E., „Z. Phys.", 31, 253 (1927).
5. Bloch, F., „Z. Phys.", 61, 206 (1931).
6. Dyson, E., „Phys. Rev.", 102, 217 (1956).
7. Stoner, E. C., „Proc. Roy. Soc.", A 165 372 (1938); A 169, 339 (1939).
8. Hubbard, J., „Proc. Roy. Soc.", A 276 238 (1963).
9. Wohlfarth, E. P., „Rev. Mod. Phys." 25, 211 (1953); „Phil. Mag." 45, 647 (1954).
10. Bloch, F., Gentile, G., „Z. Phys.", 70, 395, 592 (1931).
11. Broocks, H., „Phys. Rev.", 58, 909 (1940).
12. Bloch, F., „Z. Phys.", 74, 295; 479; 814; 822 (1932).
13. Sixtus, F., Tonks, A., „Phys. Rev.", 37, 930 (1931).
14. Preisach, P., „Z. Phys.", 94, 227 (1935).
15. Néel, L., „Cah. Physique", 12, 1, (1942).
16. Weiss, P., Forrer, R., „Ann. Phys.", 12, 279, (1929).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 16

SUBSTANȚE ANTIFEROMAGNETICE ȘI SUBSTANȚE FERIMAGNETICE

16.1. Antiferomagnismul

Dacă integrala de schimb I_s este negativă, starea cu energie minimă a sistemului de spini se realizează printr-o orientare antiparalelă a spinilor. Această ordonare magnetică, caracteristică substanțelor antiferomagnetice este dată în figura 16.1. Din această categorie fac parte : halogenurile elementelor din grupa fierului, a cromului și a manganului, sulfații și oxizii de Fe, Co, Ni, Cr și Mn, precum și unele săruri ale elementelor din grupa pămînturilor rare, din grupa platinei și din grupa paladiului. Un antiferomagnetic se comportă obișnuit ca un paramagnetic a cărui susceptibilitate magnetică, în cîmpuri slabe, prezintă un maxim la o temperatură caracteristică T_N. Shull și colaboratorii [1] au stabilit prin difracția neutronilor că oxidul de mangan — MnO — substanță antiferomagnetică, are o structură cristalină de tipul NaCl, în care spinii unui plan cristalin sînt orientați paralel, iar cei din planele adiacente sînt antiparaleli, după cum se vede din figura 16.1. Ordonarea antiparalelă a spinilor are loc sub temperatura de tranziție T_N — temperatura Néel. La o temperatură $T = T_N$ susceptibilitatea magnetică a unui antiferomagnetic trece printr-un maxim, o dată cu capacitatea calorică și cu coeficientul de dilatație termică. Primele teorii ale fenomenelor antiferomagnetice au fost formulate de Néel în 1932 [2] și de Landau în 1933 [3]. Magnetizările antiparalele ale planelor cristaline duc la ideea existenței a două subrețele cu magnetizări opuse și care se întrepătrund. Dacă $\vec{M}_a$ și $\vec{M}_b$ sînt magnetizările celor două subrețele, atunci după relația cîmpului molecular de la feromagnetism, avem

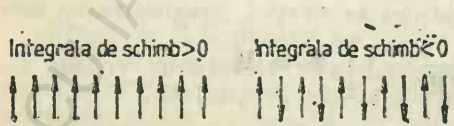


Fig. 16.1

$$\vec{H}_i^a = \alpha_{aa}\vec{M}_a + \alpha_{ab}\vec{M}_b,$$
$$\vec{H}_i^b = \alpha_{ba}\vec{M}_a + \alpha_{bb}\vec{M}_b. \qquad (16.1)$$

În cazul în care cele două subrețele sînt identice,

$$\alpha_{ab} = \alpha_{ba} = -\alpha_1; \quad \alpha_{aa} = \alpha_{bb} = -\alpha_2. \tag{16.2}$$

Magnetizările spontane ale celor două subrețele, după relațiile de la feromagnetism, vor fi

$$\begin{cases} M_a = \dfrac{N}{2} g \mu_{B-P} S B_S\left(\dfrac{g \mu_{B-P} S H_i^a}{K_B T}\right), \\ M_b = \dfrac{N}{2} g \mu_{B-P} S B_S\left(\dfrac{g \mu_{B-P} S H_i^b}{K_B T}\right), \end{cases} \tag{16.3}$$

unde N reprezintă numărul de spini pe unitatea de volum. În cazul cînd M_a și M_b sînt egale, și de sens opus, se poate scrie

$$M_a = -M_b \quad \text{și} \quad |M_a| = M_s$$

și în acest caz, din (16.3) rezultă

$$M_s = \frac{N}{2} g \mu_{B-P} S B_S\left[g \frac{\mu_{B-P} S}{K_B T}(\alpha_1 - \alpha_2) M_s\right]. \tag{16.4}$$

Notăm: $\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha$ și $\dfrac{N}{2} g \mu_{B-P} S = M_0$ — magnetizarea de saturație și obținem

$$M_s = M_0 B_S\left(2 \frac{M_0 \alpha M_s}{N K_B T}\right). \tag{16.5}$$

La $T > T_N$ subrețelele nu posedă o magnetizare spontană orientată, iar la $T < T_N$ susceptibilitatea magnetică sub această temperatură va fi dată de relația

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M_a + M_b}{H},$$

unde

$$\begin{cases} M_a = \dfrac{C}{2T}(H - \alpha_1 M_b - \alpha_2 M_a), \\ M_b = \dfrac{C}{2T}(H - \alpha_1 M_a - \alpha_2 M_b); \end{cases}$$

rezultă

$$\chi = \frac{M_a + M_b}{H} = \frac{C}{2HT}[2H - (\alpha_1 + \alpha_2) M]$$

sau

$$\chi = \frac{C}{T} - \frac{C(\alpha_1 + \alpha_2)}{2T} \cdot \frac{M}{H}$$

sau încă

$$\chi \left[1 + \frac{C(\alpha_1 + \alpha_2)}{2T} \right] = \frac{C}{T} \cdot \frac{M}{H}$$

Facem notația

$$\frac{C(\alpha_1 + \alpha_2)}{2} = \theta$$ și rezultă

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}. \tag{16.6}$$

Această relație exprimă legea Curie-Weiss, pentru antiferomagnetice, unde θ reprezintă temperatura Curie asimptotică, iar C este constanta Curie-Weiss cunoscută

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3K_B}.$$

Temperatura Néel — T_N este legată de constanta C prin relația

$$T_N = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} C. \tag{16.7}$$

Deoarece α_1 caracterizează cîmpul molecular (interacțiunile) dintre subrețele, iar α_2 interacțiunile din interiorul subrețelelor, pentru $\alpha_2 = 0$, $\theta = T_N$

$$\theta = T_N = \frac{1}{2} \cdot \alpha_1 C. \tag{16.8}$$

Pentru $\alpha_2 > 0$, $\theta \neq T_N$, și după (16.7), T_N devine mai mic. Pentru orientare dăm valorile lui T_N și θ la cîteva substanțe antiferomagnetice, specificînd și structura cristalină (tabelul 16.1).

Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice la antiferomagnetice (a), în comparație cu substanțele feromagnetice (b) este dată în figura 16.2. La temperaturi sub T_N susceptibilitatea antiferomagneticilor diferă de cea dată de relația (16.6) și există două situații : cîmpul exterii este perpendicular pe axa spinilor sau este paralel cu axa spinilor.

Tabelul 16.1

Substanța	Structura	T_N(K)	θ(K)
MnO	CFC	116	610
NiO	CFC	520	—
Cr_2O_3	triclinic	305—311	1070
MnF_2	tetragonal	79	528
CrSb	complex	723	550
MnS	CFC	140—165	528

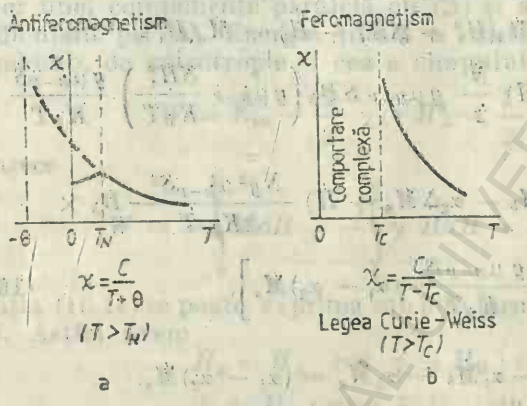


Fig. 16.2

Fig. 16.3

Dacă $\vec{H}$ (cîmpul exterior) este perpendicular pe vectorii magnetizării spontane $\vec{M}_a$ și $\vec{M}_b$, la echilibru, după cum rezultă din figura 16.3 vom avea

$$\begin{cases} -\alpha_1 M_b - \alpha_2 M_a + H \,//\, M_a, \\ -\alpha_1 M_a - \alpha_2 M_b + H \,//\, M_b. \end{cases} \tag{16.9}$$

Pentru unghiuri mici

$$2\theta = \frac{H}{\alpha_1 M_b}.$$

În ipoteza că $M_a = M_b = M_s$, se obține

$$\theta = \frac{H}{2 M_s \alpha_1},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar pentru susceptibilitatea magnetică $\chi_\perp$, rezultă

$$\chi_\perp = \frac{2M_s\,0}{H} = \frac{1}{\alpha_1}. \tag{16.10}$$

În cazul cîmpului extern paralel la magnetizarea spontană $\vec{M}_s$ pentru a stabili expresia susceptibilității $\chi_\parallel$ se pleacă de la relațiile (16.3). Astfel

$$M_a = \frac{N}{2} g\,\mu_{B-P} \cdot SB_S\left(g\,\mu_{B-P}\,\frac{SH_i^a}{K_BT}\right),$$

iar variația magnetizării respective se exprimă prin

$$\Delta M_a = M_a(H_i^a + \Delta H_i^a + H) - M_a(H_i^a),$$

$$\Delta M_a = (\Delta H_i^a + H)\,\frac{N}{2}\,g\,\mu_{B-P}\,SB_S\left(g\,\mu_{B-P}\,\frac{SH_i^a}{K_BT}\right)\frac{g\,\mu_{B-P}S}{K_BT}$$

sau

$$\Delta M_a = (-\alpha_1\Delta M_b - \alpha_2\Delta M_a + H)\,\frac{Ng^2\,\mu_{B-P}^2S^2}{2K_BT}\,B_S \times$$

$$\times\left[\frac{g\,\mu_{B-P}S}{K_BT}(\alpha_1 - \alpha_2)M_s\right], \tag{16.11}$$

unde

$$H_i^a = -\alpha_1 M_b - \alpha_2 M_a = (\alpha_1 - \alpha_2)M_s.$$

$$\Delta H_i^a = -\alpha_1\Delta M_b - \alpha_2\Delta M_a$$

În mod analog se obține pentru ΔM_b

$$\Delta M_b = -(\alpha_1\Delta M_a - \alpha_2\Delta M_b + H)\,\frac{Ng^2\mu_{B-P}^2S^2}{2K_BT}\,B_S \times$$

$$\times\left[\frac{g\,\mu_{B-P}S}{K_BT}(\alpha_1 - \alpha_2)M_s\right]. \tag{16.12}$$

Din (16.11) și (16.12) se obține

$$\chi_\parallel = \frac{\Delta M}{H} = \frac{\Delta M_a + \Delta M_b}{H} =$$

$$= \frac{\dfrac{3S}{S+1}\,C\,B_S\left[g\,\mu_{B-P}\cdot\dfrac{S(\alpha_1 - \alpha_2)M_s}{K_BT}\right]}{T + \dfrac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)\,\dfrac{3S}{S+1}\,CB_S'\left[\dfrac{g\,\mu_{B-P}S}{K_BT}(\alpha_1 - \alpha_2)M_s\right]}; \tag{16.13}$$

$\chi_{\parallel}$ descreşte exponenţial cu temperatura, tinzînd către zero la zero Kelvin. Variaţia cu temperatura susceptibilităţii paralele $\chi_{\parallel}$ şi perpendiculare $\chi_{\perp}$ la antiferomagnetice este dată în figura 16.4. În prezenţa unui cîmp magnetic exterior, mărimea şi direcţia magnetizării subreţelelor este determinată de energia de schimb, de energia de anizotropie cristalină şi de energia cîmpului exterior. Dacă energia de schimb este superioară celorlalte două energii, magnetizările M_a şi M_b ale celor două subreţele sînt antiparalele. Dacă (Δ) este direcţia magnetizării spontane $\vec{M}_s$, energia de anizotropie este determinată de unghiul dintre axele cristalografice şi (Δ). Acţiunea cîmpului magnetic H se consideră ca rezultanta acţiunilor unei componente paralelă cu (Δ) şi a unei componente perpendiculară pe (Δ). Energia totală a cristalului cuprinde energia de schimb, de anizotropie şi cea a cîmpului exterior

$$W = E_{an} - \frac{1}{2}\chi_{\perp} \cdot H_{\perp}^2 - \frac{1}{2}\chi_{\parallel} \cdot H_{\parallel}^2, \qquad (16.14)$$

deoarece

$$W = -\int_0^H M dH = -\int_0^H \chi\, H dH = -\frac{1}{2}\chi\, H^2.$$

Relaţia (16.14) se poate exprima sub altă formă folosindu-ne de figura 16.5. Astfel avem

$$H_x = H_{\perp} \cdot \cos\varphi - H_{\parallel} \cdot \sin\varphi \qquad (16.15, a)$$

$$H_z = H_{\parallel} \cdot \cos\varphi + H_{\perp} \cdot \sin\varphi \qquad (16.15, b)$$

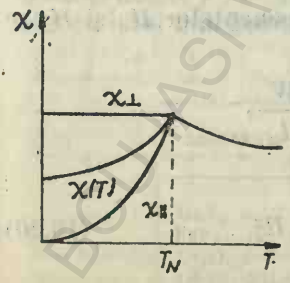


Fig. 16.4

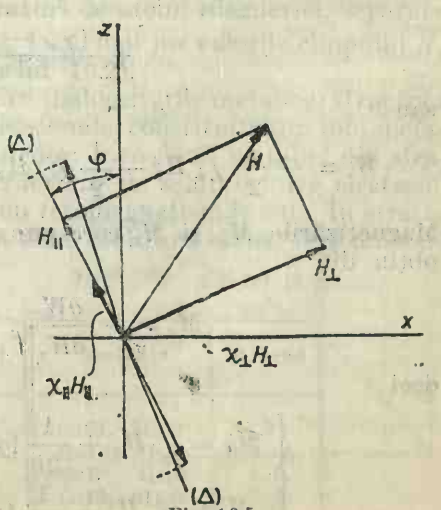


Fig. 16.5

Se înmulțește (16.15, a) cu sin φ, iar (16.15, b) cu cos φ și se scade prima din a doua

$$H_{\parallel} = H_z \cos \varphi - H_x \sin \varphi. \qquad (16.16, \text{a})$$

Înmulțind (16.15, a) cu cos φ, iar (16.15, b) cu sin φ și adunându-le rezultă

$$H_{\perp} = H_x \cos \varphi + H_z \sin \varphi. \qquad (16.16, \text{b})$$

Se introduc aceste valori în relația (16.14) și se consideră $\sin \varphi \simeq \varphi$ și $\cos\varphi \simeq 1$

$$W \simeq -\frac{1}{2}\chi_{\perp} H_x^2 - \frac{1}{2}\chi_{\parallel} H_z^2 - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H_x H_z \varphi + k\varphi^2, \qquad (16.17)$$

unde $k\varphi^2 \approx E_{an}$. Valoarea lui φ rezultă din

$$\frac{dW}{d\varphi} = -(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H_x H_z + 2k\varphi = 0,$$

de unde rezultă

$$\varphi = \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H_x H_z}{2k}. \qquad (16.18)$$

Din (16.18) și (16.17) se obține

$$W \simeq -\frac{1}{2}\chi_{\perp} H_x^2 - \frac{1}{2}\chi_{\parallel} H_z^2 - \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^2 H_x^2 H_z^2}{2k} + \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^2 H_x^2 H_z^2}{4k}$$

sau

$$W \simeq -\frac{1}{2}\chi_{\perp} H_x^2 - \frac{1}{2}\chi_{\parallel} H_z^2 - \frac{1}{4k}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^2 H_x^2 H_z^2. \qquad (16.19)$$

Magnetizările M_x și M_z corespunzătoare componentelor H_x și H_z se obțin din

$$M_x = -\frac{\partial W}{\partial H_x}; \quad M_z = -\frac{\partial W}{\partial H_z},$$

deci

$$\begin{cases} M_x = \chi_{\perp} H_x + \dfrac{1}{2k}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^2 H_x H_z^2, \\ M_z = \chi_{\parallel} H_z + \dfrac{1}{2k}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^2 H_x^2 H_z \end{cases} \qquad (16.20)$$

Din magnetizarea medie în direcția cîmpului magnetic se deduce (susceptibilitatea medie,

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) + \frac{2}{15k}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^2 H^2. \qquad (16.21)$$

Din această relație se poate determina valoarea lui k; la MnO s-a găsit $k = 5{,}7 \cdot 10^3 \frac{J}{m^3}$.

16.2. Metamagnetismul

Unele substanțe antiferomagnetice ca de exemplu $FeCl_2$, $CoCr_2$, $CuCl_2$, Co_3Fe ș.a., prezintă, în cîmpuri magnetice intense, o susceptibilitate anormal de mare. Magnetizarea acestor substanțe variază liniar cu cîmpul pînă la o valoare $\vec{H}_s$, după care prezintă o creștere bruscă, pînă la valoarea de saturație. Fenomenul a fost observat de către J. Becquerel în 1939 [4] la o varietate de Co_3Fe și a fost denumită de către De Haas și colaboratorii săi — metamagnetism [5]. L. Néel [6] a arătat că în cîmpurile intense are loc un decuplaj al momentelor magnetice și se produce tranziția antifero-feromagnetic. Mărimea cîmpului critic $\vec{H}_s$ la care are loc tranziția antifero-feromagnetic depinde de natura substanței. În substanțele metamagnetice energia de anizotropie este de același ordin de mărime cu energia de schimb, iar interacțiunile de schimb între subrețele sînt mici. Subrețelele feromagnetice cuprind straturi de atomi magnetici, separate prin straturi de atomi nemagnetici. Dăm mai jos valorile cîmpului $\vec{H}_s$ la cîteva antiferomagnetice (tabelul 16.2).

În unele substanțe feromagnetice (halogenurile metalice) structura cristalină cuprinde straturi bidimensionale, constituite din ioni metalici, iar celelalte din ionii halogenurilor. Între ionii metalici din stratul respectiv se manifestă o interacțiune de schimb între electronii $d-d$ și aceste straturi manifestă un feromagnetism intens. În straturile cu ionii halogenurilor legătura fiind mult mai slabă, se manifestă

Tabelul 16.2

Substanța	H_s(kOe)	Sustanța	H_s(kOe)
MnF_2	93	$CuBr_2 \cdot 2H_2O$	9
FeF_2	500	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	2,5—5
Cr_2O_3	60	$MnBr_2 \cdot 4H_2O$	8,8
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	6,5	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	7,2

un caracter pronunțat de antiferomagnetism. Aceste straturi feromagnetice și antiferomagnetice prezintă o structură în „sandviș”; sub acțiunea unor cîmpuri externe $\vec{H}_A$ trec în substanțe feromagnetice. Comportarea lor se aseamănă cu cea a metamagneticilor, care prezintă un salt al intensității de magnetizare la un cîmp $H_A > H_s$. Valoarea lui $\vec{H}_A$ este ceva mai mare decît cea a cîmpului de anizotropie. În metamagneticele cu structuri în straturi (layer structure) trebuie îndeplinită condiția

$$H_A \geqslant H_{\text{schimb}}.$$

Dacă nu este îndeplinită această condiție, apare un fenomen de basculare a magnetizării spontane din straturile respective, cunoscut sub numele de „spin-lloping”. Dintre substanțele antiferomagnetice cu structură în straturi amintim: $MnBr_2$, MnI_2, $FeBr_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $MnCl_2$ și $FeCl_3$. Figura 16.6 redă modul cum variază magnetizarea cu cîmpul la $FeBr_2$.

16.3. Helimagnetismul

Substanțele helimagnetice prezintă o orientare specifică a momentelor magnetice în formă de elice. Orientarea momentelor magnetice ale atomilor dintr-un șir liniar, pentru starea feromagnetică (*a*), antiferomagnetică (*b*) și cea helimagnetică (*c*) este ilustrată în figura 16.7. Dacă se consideră că fiecare atom din șir face parte dintr-un plan perpendicular pe acesta, momentele din același plan vor avea aceeași orientare și cristalul are forma unui pachet de plane paralele, suprapuse. La substanțele helimagnetice ca: $MnAu_2$, MnO_2 și unele metale din grupa pămînturilor rare apare o structură hexagonală puțin deformată. În anumite intervale de temperatură helimagnetismul trece în alte faze magnetice. Prin difracția neutronică

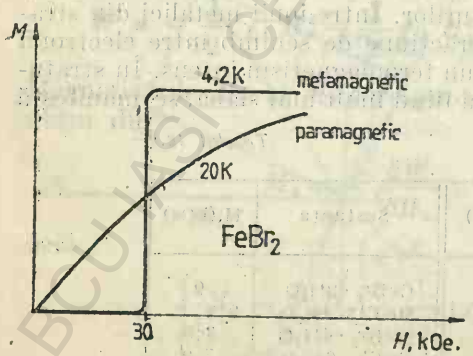


Fig. 16.6.

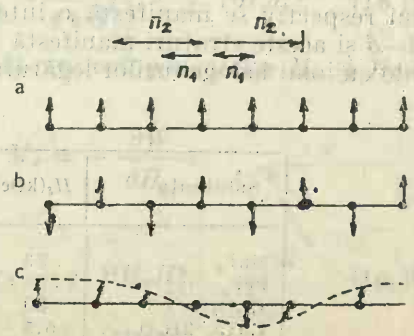


Fig. 16.7.

structura helimagnetică dă pentru fiecare centru de împrăștiere o linie cu doi sateliți mai slabi. În substanțele metamagnetice, în timpul magnetizării, anizotropia ține blocate momentele magnetice în direcția de ușoară magnetizare, pînă ce cîmpul exterior atinge valoarea de tranziție $\vec{H}_a$, în timp ce la helimagnetice anizotropia intervine indirect și în mai mică măsură. În cîmpurile magnetice o substanță helimagnetică trece prin trei faze:

a) În cîmpuri intense toate momentele magnetice sînt orientate paralel cu cîmpul.

b) În cîmpuri cu puțin mai mici decît o valoare limită H_0, momentele magnetice încep să se încline pe direcția cîmpului, sub unghiuri cu atît mai mici cu cît $\vec{H}$ este mai aproape de $\vec{H}_0$. Pentru $H \leqslant H_0$ are loc o tranziție într-o structură „în evantai", de tip feromagnetic, care este slab stabilă.

c) Structura magnetică elicoidală (în elice) apare în cîmpuri sub o valoare critică $H_c \approx \frac{1}{2} H_0$. La $H = H_c$ are loc o tranziție bruscă de la faza „în evantai" la cea „în elice", cu o discontinuitate a magnetizării.

Comportarea helimagneticilor în cîmp depinde și de anizotropia acestora. Astfel, la $MnAu_2$ care cristalizează în sistemul tetragonal, sub un cîmp de 150 kOe în lungul axei cuaternare, datorită anizotropiei puternice, momentele magnetice sînt orientate într-un plan perpendicular la această axă.

În cazul compusului $ZnCr_2Se_4$, care prezintă o anizotropie slabă, dacă se aplică un cîmp crescător, inițial se trece prin faza „în elice", apoi prin cea „în evantai" și la un cîmp de aproximativ 3kOe se ajunge la saturație. O comportare particulară o au metalele din grupa pămînturilor rare. Dysprosiul trece la temperatura de 178,5K din faza paramagnetică în cea antiferomagnetică, cu o structură elicoidală. Momentele magnetice sînt prinse în plane perpendiculare pe axa senară și direcțiile acestor momente din două plane vecine fac un unghi cuprins între 43° și 26°. Sub 85 K (temperatura Curie) dysprosiul devine feromagnetic. Terbiul este antiferomagnetic între 230 K și 218 K. Holmiul trece în starea antiferomagnetică la 122 K cu o structură elicoidală simplă și la 20 K devine feromagnetic. Erbiul prezintă trei puncte de tranziții magnetice: $T_{c_1} = 80$ K; $T_{c_2} = 53$ K și $T_{c_3} = 20$ K. La $T > T_{c_1}$ erbiul este paramagnetic. În intervalul $T_{c_1} > T > T_{c_2}$ devine antiferomagnetic, cu momentele magnetice paralele la axa senară și variabile în mărime: antiferomagnetism sinusoidal. Pentru $T_{c_2} > T > T_{c_3}$ este antiferomagnetic, cu o structură elicoidală, în care componenta după axa senară variază în mărime. La temperatura $T = T_{c_3}$ apare o tendință de structură

în elice și alta de structură coliniară. Din acest antagonism rezultă de fapt o structură conică.

16.4. Superschimbul

Cîmpurile moleculare (interne) care explică existența feromagnetismului și a antiferomagnetismului sînt în cele din urmă o consecință a principiului de excluziune al lui Pauli. În cazul antiferomagneticilor ionii magnetici sînt mai depărtați sau sînt separați chiar prin ioni diamagnetici și schimbul direct este foarte slab.

În acest caz se acceptă un cuplaj magnetic indirect în care interacțiunea dintre ionii magnetici se face prin intermediul electronilor ionilor diamagnetici. Astfel se definește un fenomen de superschimb sau schimb indirect. Să considerăm un atom de oxigen între doi atomi magnetici M_1 și M_2. Orbitalele oxigenului sînt perturbate de către cei doi atomi cu spinul $\pm 1/2$ și atomul de oxigen devine un dipol. Interacțiunea se stabilește între cei doi atomi magnetici și dipolul oxigenului. Această interacțiune este cu atît mai intensă, cu cît cei trei atomi vor fi mai aproape de poziția coliniară. Superschimbul se realizează și prin intermediul electronilor de conducție. Ionii paramagnetici produc o modificare a densității de electroni liberi pentru cele două stări ale spinului. Această modificare se manifestă printr-un dipol și ionii paramagnetici sînt cuplați prin intermediul acestui dipol electronic. Acest tip de schimb indirect se întîlnește la metale.

16.5. Ferimagnetismul

Ferimagnetismul sau antiferomagnetismul necompensat reprezintă comportarea magnetică a unui număr relativ mare de substanțe în care momentele magnetice ale subrețelelor sînt antiparalele și neegale. Dintre ferimagnetice cea mai numeroasă clasă o constituie feritele, compuși oxidici, cu cel mai simplu reprezentant — magnetita, $FeO \cdot Fe_2O_3$. Formula generală a acestei clase este $MO \cdot Fe_2O_3$, unde M este un metal bivalent ca de exemplu Zn, Cd, Ni, Co, Cu și Mg. Aranjamentul schematic al spinilor în magnetită este dat în figura 16.8. În explicarea fenomenului ferimagnetic se poate pleca de la cîmpul molecular local sau de la energia de schimb a cristalului punîndu-i condiția de minim. De fapt ambele căi se bazează pe aceeași interacțiune de schimb dar au puncte de plecare diferite.

Prima teorie a ferimagnetismului a fost dată de L. Néel, în 1948 [7]. Se pleacă de la cele două subrețele cristaline cu magnetizări antiparalele și de mărimi diferite, neglijîndu-se interacțiunile din interiorul subrețelelor. Temperatura Néel ferimagnetică este dată

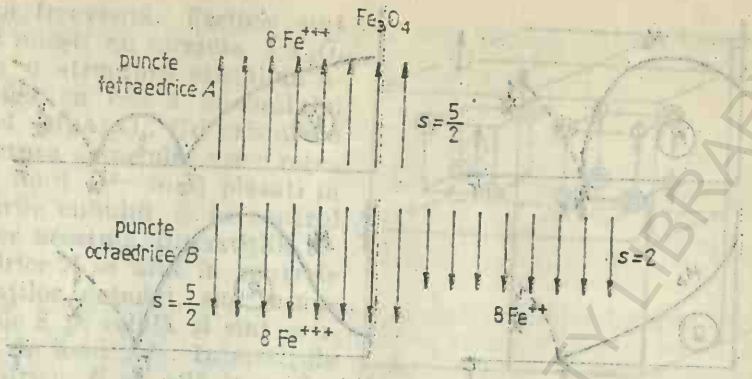


Fig. 16.8

de relația

$$T_N = \alpha(C_A C_B)^{1/2}, \qquad (16.22)$$

unde α este constanta cîmpului molecular, iar C_A și C_B constanta lui Curie pentru cele două subrețele. Magnetizările M_A și M_B se calculează ca la feromagnetici. Magnetizarea spontană rezultantă $M_s = M_A - M_B$, scade cu creșterea temperaturii, anulîndu-se apoi la T_N, după cum rezultă și din figura 16.9. Néel a arătat că la ferimagnetice variația magnetizării spontane M_s cu temperatura, reprezentată prin curba $M_s(T)$ poate avea loc în diferite moduri pe care le-a notat cu: M, Q, P, V, R, N. Aceste moduri de variație

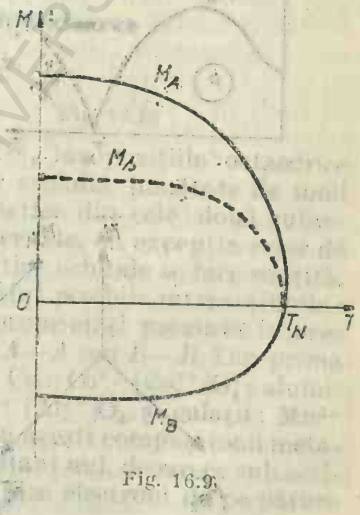


Fig. 16.9.

a lui M_s cu T definesc diferite tipuri de ferimagnetism. Liniile punctate dau variația lui $\frac{1}{\chi}$ cu T (figura 16.10). Magnetizările spontane se anulează la T_N. Modurile V și N prezintă două temperaturi critice. În vecinătatea punctului Néel și la substanțele ferimagnetice ca și la cele feromagnetice pătratul magnetizării variază liniar cu temperatura și aceasta este dirijată după magnetizarea subrețelei cu constanta Curie cea mai mare.

Dacă se iau în considerație și interacțiunile dintre atomii aceleiași subrețele, pentru ca magnetizările fiecărei subrețele să rămînă paralele cu cîmpul molecular $\vec{H}_i$ este necesar ca subrețelele A și B să se des-

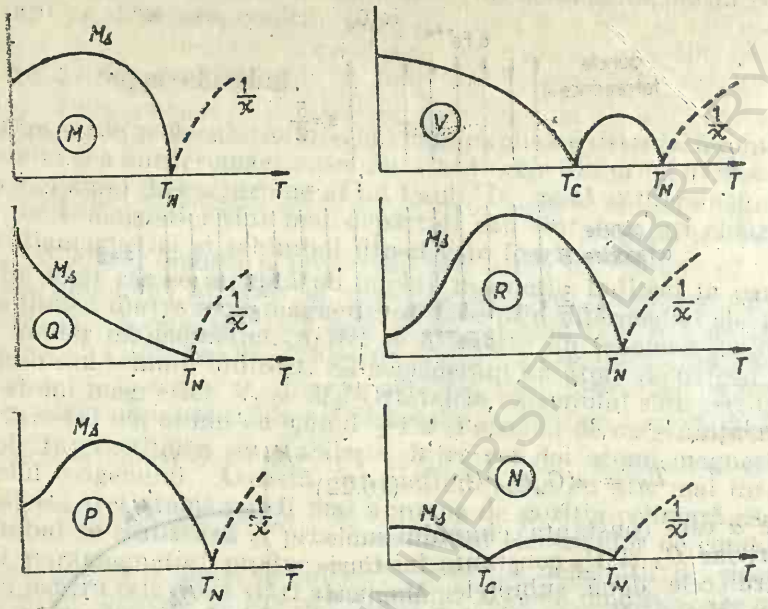


Fig. 16.10

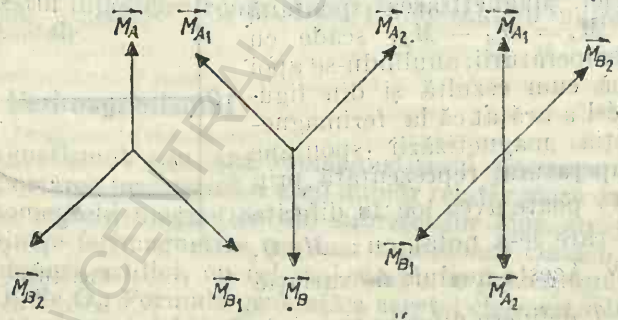


Fig. 16.11

compună în alte subrețele mai mici A_1, A_2 și B_1, B_2 cu magnetizările neparalele. Un astfel de model a fost propus de Yafet și Kittel [8], sub denumirea de structura triunghiulară ferimagnetică. Schematic această structură este prezentată în figura 16.11.

16.5.1. Spinelii ferimagnetici

Feritele sînt substanțele ferimagnetice cel mai mult studiate și cu aplicațiile cele mai multe. Datorită rezistivității electrice mari, 10^2—10^4 Ω cm (Fe—$\rho = 10^{-4}$ Ω · cm) sînt folosite în circuitele de

înaltă frecvență. Feritele sînt oxizi micști cu formula XY_2O_4 și au o structură cristalină analoagă cu cea a mineralului spinel, $MgAl_2O_4$. Un cristal cu structura spinelului are o rețea CFC, ionii O^{2-} fiind plasați în vîrfurile cubului și în centrul fețelor acestuia. Interstițiile tetraedrice A se află în centrele octanților cubului, sînt în număr de 8 pe celulă și sînt ocupate de ionii X^{2+}. Interstițiile octaedrice B se află în mijlocul muchiilor și în centrul cubului, sînt în număr de 4 pe celulă și sînt ocupate de ionii Y^{3+}. În figura 16.12 este dată schema celulei elementare a unui spinel. În spinelii inversați pozițiile tetraedrice sînt ocupate de ionii Y^{3+}, iar pozițiile octaedrice sînt ocupate pe jumătate de ioni Y^{2+} și cealaltă jumătate de ionii Y^{3+}. Antiparalelismul momentelor magnetice din cele două subrețele A și B s-a pus în evidență la toate feritele, cu excepția celor de cobalt unde influența momentelor magnetice orbitale se face simțită. Între atomii celor două subrețele A și B sînt posibile interacțiunile: $A-A$, $A-B$ și $B-B$. Prin structură și proprietăți prezintă interes compușii în care predomină interacțiunile $A-A$ sau $B-B$. Din prima categorie fac parte: compușii oxidici de Co.: $Co^{2+}[Co_2^{3+}]O_4$; aluminații — $M_n^{2+}[Al_2^{3+}]O_4$; $Fe^{2+}[Al_2^{3+}]O_4$; $Co^{2+}[Al_2^{3+}]O_4$ și galații: $Mn^{2+}[Ga^{3+}]O_4$; $Fe^{2+}[Ga^{3+}]O_4$; $Co^{2+}[Ga^{3+}]O_4$. În acești compuși ionii metalului trivalent au momentul magnetic rezultant nul, deoarece sub acțiunea cîmpului cristalin relativ intens cei șase electroni de pe pătura $3d$ ocupă stări simetrice cu spinul $\pm\frac{1}{2}$. Interacțiunile de superschimb dintre atomii A_1-O-A_2 sînt relativ slabe deoarece distanța A_1-O este de 1,93 Å, iar $O-A_2$ de 3,37 Å. Comportarea magnetică a acestor compuși se datorește unui superschimb dublu: $A-O-B-O-A$ unde A reprezintă atomii magnetici, B — cei diamagnetici, iar O — oxigenul. Interacțiunile de superschimb dublu sînt interacțiuni la mare distanță. În compușii cu interacțiuni $B-B$, subrețeaua B cuprinde atomi magnetici de aceeași natură, iar atomii subrețelei A sînt toți diamagnetici. Din această grupă fac parte: Cr_2O_4Zn; Cr_2O_4Mg; Cr_2O_4Cd; Cr_2S_4Zn; Cr_2S_4Hg; Cr_2Se_4Zn; Fe_2O_4Ge; Co_2O_4Ge; Ni_2O_4Ge;

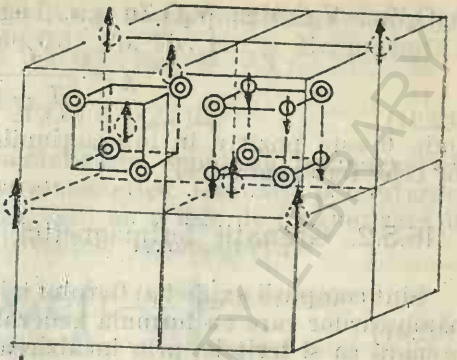


Fig. 16.12

Fe_2O_4Zn; V_2O_4Mg; V_2O_4Zn ș.a. Legea Curie-Weiss este de forma

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}, \tag{16.23}$$

unde θ este pozitiv în interacțiunile antiferomagnetice și negativ în cele feromagnetice.

16.5.2. Granații ferimagnetici

Sînt compușii oxidici ai fierului trivalent și ai unui metal din grupa pămînturilor rare cu formula generală: $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$. Granații se prepară ca și feritele, prin încălzirea amestecului de oxizi la o temperatură peste 1300°C. Dacă încălzirea are loc la o temperatură mai mică, apare o fază de tipul perovskit, cu formula $FeMO_3$. Perovskitul este titanatul de Ca, după cum s-a mai amintit în capitolul 10, care cristalizează în sistemul cubic. Ionii de Ca^{2+} ocupă colțurile cubului, ionii O^{2-} centrele fețelor și ionul Ti^{2+} centrul cubului. Granații sînt mult mai stabili, în ceea ce privește structura cristalină, decît spinelii. Prototipul granaților este considerat granatul de fier și ytriu: $Fe_5Y_3O_{12}$ — denumit prescurtat YIG (Yttrium Iron Garnet). Denumirea de granat vine de la analogia cristalină a acestor compuși cu cea a mineralului granat din natură cu formula: $Ca_3Al_2Si_3O_2$. Celula elementară a YIG cuprinde 160 ioni repartizați pe patru grupări cu compoziția: $5Fe_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$. Cei 96 ioni de oxigen se găsesc în pozițiile definite prin parametrii x, y, z. Ionii Y^{3+} ocupă celulele unitate de formă cubică din poliedru și sînt înconjurați de opt ioni O^{2-}. Prin translații și rotații ale celulelor elementare se obține poliedrul cristalin. Prin substituția cu alte elemente se pot obține un număr mare de compuși. Prin înlocuirea ionului de Fe^{3+} cu Ga^{3+} se obțin galații pămînturilor rare, iar prin înlocuirea cu Al^{3+} se obțin aluminații pămînturilor rare ($Ga_5M_3O_{12}$; $Al_5M_3O_{12}$).

Proprietățile magnetice ale granaților se ascamănă. Schimbarea unui metal din grupa pămînturilor rare cu altul nu atrage decît o modificare cantitativă. Granații pămînturilor rare magnetice prezintă sub temperatura Curie, o temperatură de inversiune la care magnetizarea spontană se anulează și apoi crește pentru a se anula din nou la temperatura critică. Temperaturile de inversiune T_i la granații de fier cu: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm și Yb sînt: 290 K, 246 K, 220 K, 136 K, 84 K, $4 < T_i < 20$ K și 0 K.

La granații de fier cu pămînturile rare nemagnetice, magnetizarea spontană scade uniform cu temperatura, anulîndu-se la T_c. Astfel granații cu Y, Sm, Eu și Lu au temperaturile critice de: 560 K, 578 K, 566 K și 549 K.

La temperaturi joase (sub 10 K) și în cîmpuri magnetice între $4 \cdot 10^5$ și $4 \cdot 10^6$ A/m, granații de Gd, Tb, Dy, Ho și Er, prezintă o netizare dată de relația

$$M(H, T) = M_s(T) + \chi_s(T)H. \tag{16.24}$$

Termenul $M_s(T)$ reprezintă magnetizarea spontană ferimagnetică, iar următorul o magnetizare paramagnetică. Granații pămînturilor rare nemagnetice (Y, Lu sau Eu, Sm) au o lege de magnetizare în apropierea saturației ca și substanțele feromagnetice

$$M(H, T) = M_s(T)\left(1 - \frac{a}{H}\right). \tag{16.25}$$

Aceste comportări magnetice se pot explica prin interacțiunile dintre subrețele. Subrețelele ocupate cu ioni de fier prezintă un antiferomagnetism care la creșterea temperaturii scade și se anulează la T_c.

BIBLIOGRAFIE

1. Shull, C. G., Strauser, W. A., Wollan, E. O., „Phys. Rev.", 83, 33 (1951).
2. Néel, L., „Ann. Phys.", 17, 5 (1932), lecă de doctorat.
3. Landau, D. P., „Physik. Z. Sowjet Union", 4, 675 (1933).
4. Becquerel, J., „J. Phys.", 10, 10 (1939).
5. De Haas, W. J., Schultz, B. H., Koolhaas, J. „Physica", 7, 57 (1940).
6. Néel, L., „Nouv. Chim.", 6, 3. Suppl. 942 (1957).
7. Néel, L., „Ann. Phys.", 3, 137 (1948).
8. Yafet, Y., Kittel, C., „Phys. Rev.", 87, 290 (1952).

BCU IAȘI / CENTRUL DE PATRIMONIU

Capitolul 17

REZONANȚA MAGNETICĂ

17.1. Introducere

Momentele magnetice nucleare sau electronice execută în jurul unui cîmp static $\vec{B}_0$ o mișcare de precesie cu frecvența circulară, Larmor

$$\vec{\omega}_0 = \gamma \vec{B}_0, \tag{17.1}$$

unde γ este raportul giromagnetic. Conform cu teorema lui Larmor un sistem de sarcini cu același raport $\frac{e}{m}$ execută sub acțiunea unui cîmp exterior slab $\vec{B}_0$, o mișcare de rotație cu viteza unghiulară, constantă $\vec{\omega}_L = \frac{e}{2m} \vec{B}_0$.

Sub acțiunea unui cîmp de microunde $\vec{B}_1$, perpendicular pe planul $(\vec{B}_0, \vec{\mu})$, sistemul de spini absorbind energia, își mărește amplitudinea mișcării de precesie și se ajunge la rezonanță. În acest caz cîmpul efectiv $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$, se reduce la cîmpul $\vec{B}_1$, iar momentele magnetice execută mișcarea de precesie în jurul acestui cîmp. Deoarece $\vec{B}_1$ trebuie să se rotească o dată cu planul $(\vec{B}_0, \vec{\mu})$, se folosește un cîmp de înaltă frecvență, polarizat liniar, din care acționează componenta circulară, care coincide cu sensul de mișcare al momentelor magnetice considerate. La rezonanță conul de precesie degenerează, la maximum de absorbție, într-un plan perpendicular pe $\vec{B}_0$ (fig. 17.1.).

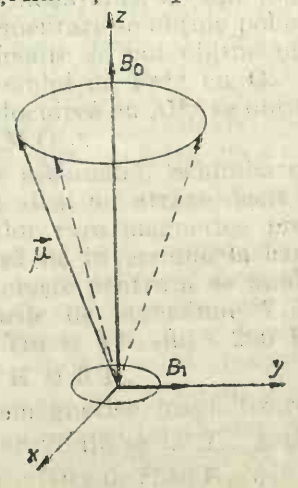


Fig. 17.1

Rezonanța magnetică poate fi interpretată prin despicările Zeeman ale nivelelor energetice în cîmp magnetic. La tranziția

de pe un nivel Zeeman pe nivelul următor, numărul cuantic magnetic m_l variază conform regulii de selecție cu $m_l = \pm 1$, iar variația de energie corespunzătoare este dată de relația

$$\Delta E = E_{m_l+1} - E_{m_l} = g\mu_{B-p}B_0(m+1) - g\mu_{B-p}B_0 m =$$

$$= g\mu_{B-p}B_0 = \gamma\hbar B_0 \qquad (17.2)$$

Dacă cuanta de energie a cîmpului de microunde (IF) $\hbar\omega$ este egală cu ΔE atunci din (17.2) se ajunge la condiția de rezonanță dată de (17.1). După natura purtătorilor de moment magnetic se deosebesc următoarele tipuri de rezonanță:

— rezonanța magnetică nucleară — RMN;

— rezonanța electronică de spin sau paramagnetică electronică — RES (RPE);

— rezonanța feromagnetică — RFM;

— rezonanța antiferomagnetică — RAFM;

— rezonanța undelor de spin, în straturile subțiri feromagnetice — RUS.

17.2. Fenomene de relaxare

1. Timp de relaxare spin-rețea. Se consideră sistemul de spini care cuprinde ansamblul de nuclee (spini) identici și sistemul de „rețea" care cuprinde rețeaua propriu-zisă și alți factori care intervin în același sens. Pentru a defini o stare de echilibru termic, se admite o interacțiune slabă în sistemul de spini care dă posibilitatea să se definească temperatura de spin — T_s. Interacțiunile fiind slabe, se poate considera că nivelele energetice ale nucleelor din ansamblu sînt egale cu cele ale nucleelor izolate. Nivelele energetice ale nucleelor cu spinul $I_N = \frac{1}{2}$, sînt despicate în alte două nivele depărtate prin energia $\gamma\hbar B_0$. Interacțiunile relativ slabe dintre sistemul de spini și cel de rețea, stabilesc un echilibru termic și temperatura spinilor T_s este egală cu cea a rețelei T_R.

Prin absorbția de energie de la cîmpul de microunde în sistemul de spini au loc tranziții de pe nivelele inferioare pe cele superioare și temperatura de spin T_s devine mai mare decît cea a sistemului de rețea T_R.

Datorită interacțiunilor spin-rețea au loc și tranziții de pe nivelele superioare pe cele inferioare și sistemul de spini se răcește. Această răcire este neglijabilă, pentru că datorită absorbției de energie de la cîmpul de microunde tranzițiile de sus în jos sînt în număr mult mai mic decît cele de jos în sus. La anularea lui B_1 cele două sisteme vor reveni în timp la o stare de echilibru cu aceeași temperatură.

Revenirea la starea de echilibru are loc după o lege exponențială cu o constantă de timp T_1

$$T_1 = \frac{1}{2W}, \tag{17.3}$$

unde W reprezintă valoarea medie a probabilităților de tranziție în sus W_+ și în jos W_-. Magnetizarea sistemului de spini va depinde de diferența populării celor două nivele, N_1 și N_2. Magnetizarea după o direcție M_z este

$$M_z = \mu(N_1 - N_2) = \mu N. \tag{17.4}$$

Pentru variația lui M_z în timp, datorită tranzițiilor jos-sus, se poate scrie

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1}(M_0 - M_z). \tag{17.5}$$

Prin aplicarea unui cîmp extern $\bar{B}_0$, magnetizarea crește de la $M_z = 0$ la $M_z = M_0$. Deci

$$\int_0^{M_0} \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = \frac{1}{T_1}\int_0^t dt$$

și

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}). \tag{17.6}$$

Timpul de relaxare T_1 a fost numit de Bloch timp de relaxare spin-rețea, timp de relaxare termică sau timp de relaxare longitudinal. T_1 este timpul după care componenta magnetizării M_z se micșorează de e ori din momentul anulării cîmpului de microunde $\bar{B}_1$.

2. **Timp de relaxare spin-spin.** Momentele magnetice elementare (de spin) se comportă ca niște mici dipoli. Fiecare dipol se găsește sub influența cîmpului creat de dipolii vecini. Cîmpul local creat de un dipol se poate exprima prin relația

$$H_{loc} \sim \frac{\mu}{r^3}. \tag{17.7}$$

Acest cîmp local provoacă o variație a frecvenței Larmor

$$\delta\omega_0 \approx \gamma H_{loc} \sim \frac{\mu_0^2}{\hbar r^3} \tag{17.8}$$

și un defazaj însoțit de o variație a energiei

$$\hbar\delta\omega_0 = \hbar\gamma H_{loc} = g\mu_{B-p} H_{loc}. \tag{17.9}$$

Cîmpul de microunde acționează în sensul de a restabili aceeași fază pentru toți spinii. Coerența mișcării de precesie a spinilor se distruge la anularea cîmpului de microunde. Sincronizarea fazei în mișcarea de precesie a spinilor are ca efect apariția componentelor magnetizării după x și y, perpendiculare pe z. Timpul după care componentele transversale M_x și M_y se micșorează de e ori din momentul anulării cîmpului de microunde se numește timp de relaxare spin-spin sau timp de relaxare transversal sau încă timpul memoriei de fază; se notează cu T_2, fiind aproximativ egal cu

$$T_2 \sim \frac{1}{\gamma H_{loc}}. \qquad (17.10)$$

Pentru cele două componente ale magnetizării avem

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \qquad (17.11)$$

Procesele de perturbare a fazei și de lărgire a nivelurilor de energie au loc numai în cazul unui sistem de nuclee (spini) identice. În sistemele cu nuclee neidentice, cîmpul local există dar procesele de schimb între spini lipsesc, deoarece frecvențele de procesie Larmor ale nucleelor sînt complet diferite.

3. **Saturația.** Starea sistemului de spini față de cel de rețea se definește prin fenomenele de relaxare. Tranzițiile de pe nivelul inferior pe cel superior au loc prin absorbția de energie de la cîmpul de microunde. La egalarea populațiilor celor două nivele, puterea absorbită nu mai depinde de intensitatea acestui cîmp și apare fenomenul de saturație, care se definește prin factorul de saturație Z

$$Z = \frac{n_s}{n_0} = \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}; \qquad (17.12)$$

n_s reprezintă surplusul de nuclee de pe nivelul inferior, iar n_0 — numărul total de nuclee la echilibru termic asupra cărora acționează cîmpul de microunde. Expresia $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ este parametrul de saturație cu care ne vom întîlni în cele ce urmează.

17.3. Rezonanța magnetică nucleară. Ecuațiile lui Bloch

Rezonanța magnetică nucleară a fost realizată prima dată în anul 1946 de către grupul de fizicieni de la Harward condus de Purcell [1] și de cel de la Stanford, condus de Bloch [2].

Fenomenul de rezonanță magnetică poate fi tratat teoretic folosind ecuațiile de mișcare macroscopice pentru momentele magnetice elementare $\vec{\mu}$. Aceste ecuații au fost dezvoltate pentru rezonanța

magnetică nucleară de către F. Bloch [3]. Asupra momentului magnetic $\vec{\mu}$ al unui nucleu, cîmpul magnetic $\vec{B}$ va acționa cu un cuplu de forțe cu momentul

$$\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{B}, \tag{17.13}$$

care este un vector perpendicular pe planul $(\vec{B}, \vec{\mu})$. Dar

$$\vec{L} = \frac{d\vec{J}}{dt},$$

unde $\vec{J}$ este momentul cinetic total. Deci

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}.$$

Dar $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ și rezultă

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

sau

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}), \tag{17.14}$$

unde $\vec{M}$ reprezintă suma momentelor magnetice elementare pe unitatea de volum. Această ecuație, cunoscută sub numele de ecuația lui Bloch, este valabilă atît în mecanica clasică, cît și în cea cuantică căci conform cu principiul de corespondență, valoarea cuantomecanică medie a unei mărimi se supune în privința dependenței funcționale ecuațiilor clasice de mișcare.

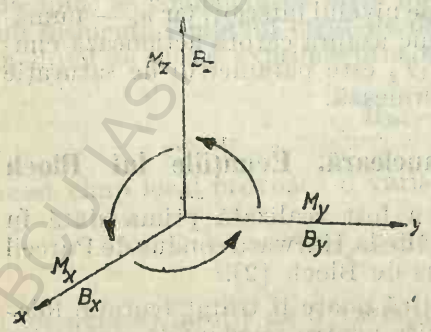


Fig. 17.2.

Ecuația (17.14) se poate exprima sub formă analitică, considerînd componentele magnetizării și ale cîmpului după cele 3 direcții, ca în figura 17.2,

$$\begin{cases} \dfrac{dM_x}{dt} = \gamma(B_z M_y - B_y M_z), \\ \dfrac{dM_y}{dt} = \gamma(B_x M_z - B_z M_x), \\ \dfrac{dM_z}{dt} = \gamma(B_y M_x - B_x M_y). \end{cases}$$

Pentru $\vec{B}$ avem componentele

$$\begin{cases} B_x = B_1 \cos\omega t, \\ B_y = -B_1 \sin \omega t, \\ B_z = B_0. \end{cases}$$

Introducînd aceste valori și componentele magnetizării, care rezultă din procesele de relaxare, rezultă

$$\begin{cases} \dfrac{dM_x}{dt} = \gamma(B_0 M_y + B_1 M_z \sin \omega t) - \dfrac{M_x}{T_2}, \\ \dfrac{dM_y}{dt} = \gamma(B_1 M_z \cos \omega t - B_0 M_x) - \dfrac{M_y}{T_2}, \\ \dfrac{dM_z}{dt} = \gamma(-B_1 M_x \sin \omega t - B_1 M_y \cos \omega t) + \dfrac{M_0 - M_z}{T_1}. \end{cases} \tag{17.15}$$

Se fac substituțiile:

$$\begin{cases} u = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t; \\ v = -(M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t) \end{cases}$$

și rezultă

$$\begin{cases} M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t, \\ M_y = -(u \sin \omega t + v \cos \omega t). \end{cases}$$

Cu aceste mărimi, ecuațiile lui Bloch devin

$$\begin{cases} \dot{u} + \dfrac{u}{T_2} + (\Delta\omega)v = 0, \\ \dot{v} + \dfrac{v}{T_2} - (\Delta\omega)u = -\gamma B_1 M_z \\ \dot{M}_z + \dfrac{M_z}{T_1} - \gamma B_1 v = \dfrac{M_0}{T_1}, \end{cases}$$

unde $\Delta\omega = \omega_0 - \omega = \gamma B_0 - \omega$.

În cazul unor variații lente și de amplitudine mică, se poate considera

$$\dot{u} = \dot{v} = \dot{M}_z = 0$$

și rezultă

$$\begin{cases} \dfrac{u}{T_2} + (\Delta\omega)\, v = 0, \\ \dfrac{v}{T_2} - (\Delta\omega) u = -\gamma B_1 M_z, \\ \dfrac{M_z}{T_1} - \gamma B_1 v = \dfrac{M_0}{T_1}, \end{cases}$$

de unde se obține

$$\begin{cases} v = -\dfrac{\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \\ u = \dfrac{\gamma B_1 (\Delta\omega) T_2^2 M_0}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \\ M_z = M_0 \left[\dfrac{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \right] \end{cases}$$

și cu aceste expresii rezultă

$$\begin{cases} M_x = \dfrac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\dfrac{2 B_1 \cos \omega t (\Delta\omega) T_2 + 2 B_1 \sin \omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \right], \\ M_y = \dfrac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\dfrac{2 B_1 \cos \omega t - 2 B_1 \sin \omega t (\Delta\omega) T_2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \right], \\ M_z = \chi_0 B_0 \left[\dfrac{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \right]. \end{cases} \tag{17.16}$$

Magnetizarea M_x cuprinde o componentă în fază cu cîmpul și o componentă în opoziție de fază. Bloch exprimă acest fapt printr-o susceptibilitate complexă

$$\chi = \chi' - i\chi''$$

și rezultă

$$\begin{cases} \chi' = \dfrac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\dfrac{(\Delta\omega) T_2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \right], \\ \chi'' = \dfrac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\dfrac{1}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \right]. \end{cases} \tag{17.17}$$

Pentru M_x se poate folosi expresia $M_x = 2\chi' B_1 \cos \omega t + 2\chi'' B_1 \sin \omega t$. Termenul $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ este adimensional și se numește parametru de

saturație. Deoarece $\vec{B}_1$ este relativ slab, parametrul de saturație, despre care am mai amintit, poate fi neglijat și obținem

$$\begin{cases} \chi' = \dfrac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \left[\dfrac{(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \right], \\ \chi'' = \dfrac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \left[\dfrac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \right]. \end{cases} \tag{17.18}$$

χ' reprezintă componenta dispersivă a susceptibilității și este o funcție impară de frecvență, iar χ'' reprezintă partea de absorbție și este o funcție pară de frecvență. Deoarece χ'' cuprinde la numitorul expresiei diferența $(\omega_0 - \omega)^2$, absorbția de energie are un caracter de rezonanță. Aceste susceptibilități sînt reprezentate grafic în figura 17.3. Energia absorbită în unitatea de timp de către unitatea de volum de substanță este proporțională cu valoarea medie a produsului $\vec{B} \cdot \dfrac{d\vec{M}}{dt}$ și se poate scrie

$$A = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \vec{B} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt}\, dt = 2\omega\chi'' B_1 \left(\frac{\text{erg}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \right). \tag{17.19}$$

Energia absorbită A depinde de χ''. Expresiile pentru susceptibilitățile magnetice χ' și χ'' satisfac ca și permitivitățile dielectrice ε'

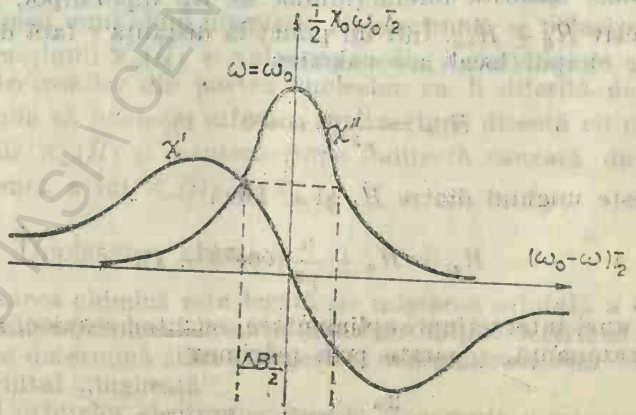


Fig. 17.3

și ε'' relațiile de dispersie Kramers-Kronig

$$\begin{cases} \chi'(\omega) - \chi'(\infty) = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \dfrac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega}\, d\omega', \\ \chi''(\omega) = -\dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \dfrac{\chi'(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega}\, d\omega'. \end{cases} \tag{17.20}$$

La rezonanță

$$\chi'(\omega) = 0\,; \quad \chi'' = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2. \tag{17.21}$$

Absorbția funcție de un cîmp care se modifică lent, determină o curbă cu maximul la $\omega = \omega_0$ și a cărei lărgime la jumătatea ordonatei este

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2} = \gamma \cdot \Delta B_{1/2}. \tag{17.22, a}$$

sau exprimată în unități de cîmp

$$\Delta B_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\gamma T_2}. \tag{17.22, b}$$

Lărgimea liniei de rezonanță de absorbție, fenomen care nu este dorit, este provocat de neomogenitatea cîmpului magnetic aplicat. Neomogenitatea cîmpului aplicat se datorește interacțiunilor de tip: a) dipol-dipol; b) cvadripol; c) spin-spin.

În solide, datorită interacțiunilor de tip dipol-dipol, apare un cîmp efectiv $\vec{H}_0 \pm \vec{H}_{loc}$. Într-un punct la distanța $\vec{r}$ față de centrul dipolului, cîmpul local are valoarea

$$H_{loc} = \frac{\mu}{r^3}(3\cos^2\theta - 1),$$

unde θ este unghiul dintre $\vec{H}_0$ și $\vec{r}$. Deci

$$H_{ef} = H_0 \pm \frac{\mu}{r^3}(\cos^2\theta - 1). \tag{17.23}$$

Datorită unei interacțiuni suplimentare, cuantomecanice, apar două linii de rezonanță, separate prin mărimea

$$\frac{2\mu}{r^3}(3\cos^2\theta - 1). \tag{17.24}$$

Deoarece pentru fiecare nucleu există un alt cîmp local, rezonanța apărea la alte valori ale cîmpului exterior. Dispersia cîmpului magnetic local în punctul unde se află nucleul considerat se definește prin mărimea $\Delta\vec{H}_{cimp}$. Pentru lărgimea liniei de rezonanță se poate scrie

$$\Delta\omega \approx \gamma H_{cimp} \approx \gamma^2 \hbar N, \qquad (17.25)$$

N fiind numărul de nuclee pe unitatea de volum în jurul nucleului considerat.

Interacțiunile magnetice ale nucleelor cu electronii de conducție sînt condiționate de cîmpurile magnetice care apar datorită : a) mișcării sarcinilor electrice, b) existenței momentelor magnetice legate de spinul electronului. Prima cauză duce la deplasarea chimică, iar a doua la deplasarea Knight.

Hamiltonianul pentru nuclee și electroni se poate scrie sub forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_n(\vec{H}) + \mathcal{H}_e(0) + \mathcal{H}_{ez}(\vec{H}) + \mathcal{H}_{en}. \qquad (17.26)$$

$\mathcal{H}_{nz}$ este hamiltonianul Zeeman de interacțiune a nucleelor cu cîmpul magnetic $\vec{H}$; $\mathcal{H}_e(0)$ — hamiltonianul electronilor în absența cîmpului; $\mathcal{H}_{ez}(\vec{H})$ — hamiltonianul Zeeman al electronilor în cîmpul $\vec{H}$, iar $\mathcal{H}_{en}$ este hamiltonianul de interacțiune dintre spinii nucleari și electroni care depinde de variabilele spațiale și de spin. Dacă $\mathcal{H}_{en} = 0$, sistemul de spini nucleari nu este legat de electroni și nivelele energetice, în acest caz, sînt nivelele Zeeman ale nucleelor în cîmpul magnetic $\vec{H}$ aplicat.

Termenul $\mathcal{H}_{en}$ corespunde cîmpului magnetic suplimentar, care acționează asupra nucleelor din partea electronilor. În substanțele dia- și paramagnetice valoarea medie a acestui cîmp tinde la zero. Sub acțiunea unui cîmp magnetic $\vec{H}$, electronii se polarizează datorită interacțiunii $\mathcal{H}_{ez}(\vec{H})$ și valoarea medie a cîmpului ce acționează asupra electronilor din partea nucleelor va fi diferită de zero. Se poate spune că nucleele suferă o interacțiune directă cu cîmpul $\vec{H}$, descrisă de $\mathcal{H}_{nz}(\vec{H})$ și o interacțiune indirectă cauzată de acțiunea concomitentă a lui $\mathcal{H}_{ez}(\vec{H})$ și $\mathcal{H}_{en}$.

17.3.1. Deplasarea chimică

Deplasarea chimică este legată de mișcarea orbitală a electronilor în atomii sau moleculele corpului solid. Cîmpul electric al sarcinilor electronice determină stări energetice nedegenerate, iar momentul cinetic orbital „îngheață".

Planul orbitelor electronice începe să execute o mișcare de precesie, care își schimbă sensul după o rotație completă. În această

situație orbita electronică încetează de a mai fi plană. Cîmpurile magnetice proprii și cele locale înlesnesc rotațiile într-un singur sens în detrimentul celuilalt sens și astfel apare deplasarea chimică. Exemplul cel mai des întîlnit îl constituie deplasările în alcoolul etilic. CH_3-CH_2-OH. Semnalul de rezonanță al protonilor din această substanță este constituit din trei linii cu raportul intensităților: 3 ; 2 ; 1. Cele trei linii corespund protonilor din grupele CH_3 ; CH_2 și OH.

17.3.2. Deplasarea Knight

Frecvența de rezonanță a nucleelor de Cu(63) din cuprul metalic este mai mare cu 0,23% decît frecvența de rezonanță a acelorași nuclee din substanța diamagnetică $CuCl_2$, în același cîmp magnetic constant. Deci

$$\omega_{metal} = \omega_{dia} + \Delta\omega. \tag{17.27}$$

Din studiul deplasării Knight s-a constatat că:

— la o variație a lui ω_{dia}, raportul $\frac{\Delta\omega}{\omega_{dia}}$ nu se modifică;

— variația relativă a frecvenței nu depinde de temperatură;

— variația relativă a frecvenței crește de obicei cu creșterea sarcinii nucleului Z.

Deplasarea frecvenței de rezonanță depinde de polarizarea spinilor electronici sub acțiunea cîmpului exterior și a celui local. Deoarece această polarizare nu depinde de temperatură nici deplasarea frecvenței de rezonanță nu depinde de temperatură. Mărimea deplasării depinde de Z, deoarece densitatea funcției de undă pe nucleu crește cu Z.

Dăm mai jos deplasările Knight în RMN, la unele elemente după datele lui Drain [4] (tabelul 17.1).

Tabelul 17.1

Nucleul	Deplasarea Knight în procente	Nucleul	Deplasarea Knight în procente
Li	0,0261	Cu	0,237
Na	0,112	Rb	0,653
Al	0,162	Pd	−3,0
K	0,265	Pt	−3,533
V	0,590	Au	1,4
Cr	0,690	Pb	±1,47

17.3.3. Efecte electrice de cvadrupol

Nucleele cu spinul $I > \frac{1}{2}$ prezintă o distribuție nesferică a sarcinii electrice, datorită momentelor electrice cvadrupolare. Momentul cvadrupolar Q devine în acest caz o măsură a elipticității distribuției de sarcină în nucleu. Datorită acestor modificări de distribuție apar perturbații ale nivelurilor energetice și linia de rezonanță magnetică se desface într-un spectru de linii. Nucleele izolate, cu momentul magnetic $\vec{\mu}$ și spinul $\vec{I}$, vor avea, în cîmpul $\vec{B}_0$, orientat după axa z, nivelurile de energie

$$E_m = -\frac{m_I \cdot \mu B_0}{I}, \qquad (17.28)$$

unde m_I, este numărul cuantic magnetic. Nucleele cu moment cvadrupolar, interacționează cu mediul electronic numai dacă acest mediu prezintă o simetrie mai redusă decît cea cubică. Sub acțiunea unui cîmp magnetic oscilant slab, de foarte joasă frecvență, au loc tranziții între nivelele de cvadrupol și în acest caz se spune că are loc o rezonanță cvadrupolară „pură". Despicările cvadrupolare sînt relativ mari, în moleculele cu legătură covalentă, cum sînt Cl_2, Br_2, I_2 ș.a., unde se poate ajunge pînă la 10^8 Hz.

17.3.4. Fenomenul de inducție nucleară

În fenomenul de rezonanță apare o componentă continuă a magnetizării după axa Oz (axa lui $\vec{B}_0$) și o componentă variabilă în timp, în planul xOy, care se rotește cu frecvența cîmpului de microunde — ω. T.e.m. indusă de către această componentă variabilă se numește inducție nucleară și se captează într-o bobină situată în planul xOy. Bobina receptoare trebuie să aibă axa perpendiculară pe direcția cîmpului continuu. Dacă după Ox acționează un cîmp continuu, intens și după Oz un cîmp slab, iar bobina receptoare se află după Oy, se pune în evidență un fenomen de inducție denumit de unii fizicieni inducție liberă.

17.3.5. Fenomenul de spin-ecou

Datorită cîmpului static $\vec{B}_0$ neomogen, spinii descriu mișcări de precesie cu pulsațiile ω_1, ω_2, ω_3, ..., corespunzătoare valorilor diferite ale cîmpului din diferite porțiuni ale probei. Sub acțiunea unui impuls de microunde ($\vec{B}_1$) cu o durată τ, apare un defazaj între

spinii care se mișcă în planul xOy sau în plane apropiate. Acest impuls determină o grupare a spinilor în formă de „evantai".

La un al doilea impuls, aplicat după un timp $t < \tau$ și de durată 2τ, spinii sînt strînși după o singură direcție, adică „evantaiul" se îngustează și datorită acestei orientări apare o t.e.m. indusă într-o bobină receptoare convenabil orientată. Acest fenomen este cunoscut sub numele de „spin-ecou" și depinde de amplitudinea și forma impulsului de microunde. Spin-ecoul este atenuat de fenomenele de relaxare: spin-rețea și spin-spin și din aceste atenuări se determină, în unele cazuri, valorile timpilor de relaxare T_1 și T_2. Metoda „spin-ecoului" se folosește mai mult la lichide și a fost realizată experimental, pentru prima dată, de către Hahn [5].

17.4. Rezonanța electronică de spin sau rezonanța paramagnetică electronică — RES (RPE)

Deoarece electronii sînt, ca și nucleele, purtători de momente magnetice de spin, la RES vom întîlni aceleași fenomene fundamentale și relații ca și la RMN. Deosebirea esențială constă că la nucleе mărimile caracteristice sînt independente de mediul înconjurător, pe cînd la electroni aceste mărimi depind de mediul înconjurător.

Rezonanța electronică de spin se poate observa la:

— atomii din grupa fierului și din grupa pămînturilor rare;

— metale obișnuite cu electroni de conducție;

— substanțe fero- și ferimagnetice;

— dielectrici cu defecte de structură; aceste defecte sînt niște capcane pentru electroni sau goluri.

Hamiltonianul electronilor cuprinde: energia cinetică, energia potențială, energia de interacțiune spin-orbită, energia momentelor magnetice în cîmpul magnetic exterior și energia de interacțiune dintre momentele magnetice nucleare și cele electronice precum și energia de interacțiune dintre momentele nucleare cvadrupolare.

Sub acțiunea cîmpurilor electrice locale — cîmpurile cristaline, nivelurile orbitale din ionii substanțelor respective suferă despicări de tip Stark. Un nivel orbital poate fi despicat în maximum $2L + 1$ niveluri.

Degenerarea de spin ($S \geqslant 1$) poate fi ridicată total de către cuplajul $L-S$ și de către cîmpul cristalin amintit. Un cîmp magnetic exterior constant poate provoca de asemenea o despicare a nivelurilor de energie, iar cîmpurile de microunde determină tranziții între aceste niveluri și astfel rezultă liniile „structurii fine". În unele cazuri însă cîmpul cristalin nu poate ridica total degenerarea nivelurilor energetice ale ionilor și după Kramers [6] fiecare nivel energetic al unui ion cu un număr impar de electroni este cel puțin degenerat după spin. Degenerările de tip Kramers asigură tranzițiile de

rezonanță și pot fi explicate prin invarianța hamiltonianului sistemului în raport cu inversiunea față de timp în cîmp magnetic nul. După Jahn și Teller, într-un sistem cu niveluri energetice degenerate, configurația ionilor este pronunțat instabilă și de aici rezultă unele deformări care pot duce la ridicarea parțială sau totală a degenerării.

La temperaturi joase toate stările electrice, sub nivelul Fermi, sînt ocupate și prin compensarea spinilor, acești electroni au o contribuție nulă la magnetismul metalului.

O dată cu creșterea temperaturii, crește și numărul tranzițiilor pe nivelurile superioare și în acest mod electronii cu spinii necompensați intervin în paramagnetismul metalelor. Rezultatele obținute la Na, Li, Be și K susțin aceste ipoteze.

Rezonanța electronică de spin se poate obține și în semiconductori, deoarece la creșterea temperaturii electronii sînt excitați din banda de valență în banda de conducție. Linia de rezonanță este despicată datorită interacțiunilor dintre momentele magnetice nucleare și cele electronice. Această despicare hiperfină poate da unele informații asupra defectelor paramagnetice punctuale, cum sînt de exemplu centrii de culoare F din halogenurile alcaline sau atomii donori din cristalele semiconductoare.

17.5. Rezonanța feromagnetică — RFM

Pentru ionii i și j în interacțiune, integrala de schimb I_{ij} are expresia

$$I_{ij} = \int\int \left[\psi_A(\vec{r}_i)\psi_B(\vec{r}_j)\frac{e^2}{r_{ij}} \cdot \psi_A(\vec{r}_j) \cdot \psi_B(\vec{r}_i) \right] \mathrm{d}\tau_i \mathrm{d}\tau_j, \qquad (17.29)$$

unde ψ_A și ψ_B sînt funcțiile de undă ale ionilor, iar $\mathrm{d}\tau_i$ sau $\mathrm{d}\tau_j$ volumele în care s-ar găsi acești ioni împreună cu ceilalți i, și respectiv j ioni.

Hamiltonianul energiei de interacțiune dintre spinii a doi electroni este de forma

$$\mathcal{H}_s^{ij} = -2I_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \qquad (17.30)$$

La temperaturi la care $K_B T < |I_{ij}|$, momentele magnetice sînt orientate după o direcție și apare o stare de magnetizare. Dacă $I_{ij} > 0$ sistemul se găsește în starea cu cea mai mică energie care corespunde orientării paralele a spinilor.

Kittel [7] arată că în rezonanța feromagnetică trebuie luate în considerație cîmpurile de demagnetizare. Mai tîrziu a revenit asupra acestei probleme și Griffith [8].

Rezonanța feromagnetică se concretizează prin :

1) componentele transversale ale mărimilor χ' și χ'' sînt foarte mari, deoarece magnetizarea unui feromagnetic în cîmpurile statice este mult superioară magnetizării paramagneticilor electronici sau nucleari în aceleași condiții ;

2) forma eșantionului (probei) joacă un rol important, pentru că la magnetizări mari și cîmpurile demagnetizante devin mari ;

3) cuplajul de schimb puternic dintre electronii feromagnetici se opune interacțiunilor dipolare și astfel se explică de ce linia de rezonanță feromagnetică este relativ îngustă ;

4) efectele de saturație magnetică se obțin în cîmpurile de microunde la puteri relativ mici.

Dinamica mișcării de precesie este dată de ecuația lui Bloch

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}). \qquad (17.31)$$

Pentru o probă elipsoidală, cîmpurile demagnetizante într-un cîmp exterior omogen sînt omogene. Dacă axele elipsoidului sînt paralele cu axele sistemului cartezian x, y, z și $\vec{B}_0$ este paralel cu z, iar cîmpul de microunde acționează după x, cîmpul magnetic efectiv din interiorul probei va avea componentele

$$\begin{cases} B_x^i = B_x^0 - N_x\mu_0 M_x, \\ B_y^i = B_y^0 - N_y\mu_0 M_y \\ B_z^i = B_z^0 - N_z\mu_0 M_z, \end{cases} \qquad (17.32)$$

unde N_x, N_y, N_z sînt factorii de demagnetizare după axele elipsoidului. Cîmpul Lorentz $\left(\frac{4\pi}{3}\right)\vec{M}$ și cîmpul corespunzător acțiunilor de schimb $\alpha\vec{M}$ nu contribuie la cuplul forțelor deoarece produsul lor vectorial este nul.

Din (17.31) și (17.32) se obține

$$\begin{cases} \dfrac{dM_x}{dt} = \gamma[B_0 + (N_y - N_z)\,\mu_0 M_z]M_x, \\ \dfrac{dM_y}{dt} = -\gamma[B_0 + (N_x - N_z)\mu_0 M_z]\,M_y, \\ \dfrac{dM_z}{dt} = 0\,;\ M_z = M. \end{cases} \qquad (17.33)$$

În ipoteza că M_x și M_y depind de timp după o lege de forma $e^{-i\omega t}$, primele două ecuații vor forma un sistem a cărei soluție se deduce

prin anularea determinantului,

$$\begin{vmatrix} i\omega & \gamma[B_0 + (N_y - N_z)\mu_0 M_z] \\ -\gamma[B_0 + (N_x - N_z)\mu_0 M_z] & i\omega \end{vmatrix} = 0.$$

Pentru frecvența de rezonanță feromagnetică în cîmpul static $\vec{B}_0$ rezultă

$$\omega_0^2 = \gamma^2[B_0 + (N_y - N_z)\mu_0 M] \cdot [B_0 + (N_x - N_z)\mu_0 M] \quad (17.34, a)$$

și în sistemul CGS, întîlnit în unele lucrări

$$\omega_0^2 = \gamma^2[H_0 + (N_y - N_z)M] \cdot [H_0 + (N_x - N_z)M]. \quad (17.34, b)$$

Deoarece în rezonanța feromagnetică toate momentele magnetice execută o mișcare de precesie în fază și cu aceeași amplitudine, ω_0 este denumită frecvența modului uniform de oscilație.

Probele feromagnetice folosite în practică pentru acest tip de rezonanță au forme diferite : plăci, sfere sau cilindri.

a) La o placă plană, pentru $\vec{B}_0$ perpendicular pe planul plăcii, $N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$ și din (17.34) rezultă

$$\omega_0 = \gamma[B_0 - \mu_0 M]^{1/2} \quad (17.35, a)$$

sau

$$\omega_0 = \gamma[H_0 - 4\pi M]^{1/2}. \quad (17.35, b)$$

Dacă $\vec{B}_0$ acționează în planul (xz), care coincide cu planul plăcii, $N_x = N_z = 0$, $N_y = 4\pi$ și se obține

$$\omega_0 = \gamma[B_0(B_0 + \mu_0 M)]^{1/2}$$

sau

$$\omega_0 = \gamma[H_0(H_0 + 4\pi M)]^{1/2}. \quad (17.36)$$

b) La probele sferice $N_x = N_y = N_z = \frac{4\pi}{3}$ și rezultă

$$\omega_0 = \gamma B_0 \text{ sau } \omega_0 = \gamma H_0.$$

c) În cazul probelor cilindrice, $N_z = 0$, $N_x = N_y = 2\pi$ și se obține

$$\omega_0 = \gamma[B_0 + 2\mu_0 M]$$

sau

$$\omega_0 = \gamma[H_0 + 2\pi M]. \quad (17.37)$$

Din valorile lui ω_0 se poate determina mărimea lui γ, care este legat de factorul de despicare spectroscopică g prin relația

$$\gamma = \frac{g\mu_{B-P}}{\hbar}.$$

La Fe, Co și Ni, valorile lui g sînt : 2,1 ; 2,18 ; 2,21.

Dacă se ține cont și de anizotropia magnetică, condițiile de rezonanță feromagnetică se simplifică în majoritatea cazurilor. Anizotropia magnetică impune o dependență a frecvenței de rezonanță de orientarea axelor principale ale probei față de axele cristalografice. Cîmpul de microunde acționînd perpendicular pe cîmpul static are tendința să depărteze magnetizarea de la poziția de echilibru, în timp ce forțele de anizotropie tind să aducă magnetizarea în poziția inițială. Lărgimea liniei de rezonanță feromagnetică este rezultatul concurenței acestor două efecte.

17.6. Rezonanța antiferomagnetică — RAFM

Teoria rezonanței antiferomagnetice a fost dată de Nagamiya [9], Kittel [10] și Yoshida [11]. Primele determinări experimentale au fost realizate de către Ubbink [12] la $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Considerăm un antiferomagnetic cu anizotropie uniaxială, în care o subrețea are magnetizarea $\vec{M}_1$, îndreptată în lungul unei direcții, $+z$, iar cealaltă subrețea cu magnetizarea $\vec{M}_2$ după, $-z$. Cîmpurile datorită interacțiunilor de schimb vor fi

$$\vec{B}_1 = -\alpha_1 \vec{M}_2; \quad \vec{B}_2 = -\alpha_2 \vec{M}_1.$$

În absența cîmpului magnetic exterior, asupra magnetizării $\vec{M}_1$ va acționa cîmpul

$$\vec{B}_1 = -\alpha_1 \vec{M}_2 + \vec{B}_{an},$$

iar asupra lui $\vec{M}_2$

$$\vec{B}_2 = -\alpha_2 \vec{M}_1 - \vec{B}_{an},$$

unde $\vec{B}_{an}$ este cîmpul de anizotropie.

Dacă considerăm $M_1^z = M$ și $M_2^z = -M$, atunci ecuațiile linearizate ale mișcării momentelor magnetice devin de forma

$$\begin{cases} \dfrac{dM_1^x}{dt} = \gamma[M_1^y(\alpha M + B_{an}) - M(-\alpha M_2^y)], \\ \dfrac{dM_1^y}{dt} = \gamma[M(-\alpha M_2^x) - M_1^x(\alpha M + B_{an})] \end{cases} \tag{17.38}$$

și

$$\begin{cases} \dfrac{dM_2^x}{dt} = \gamma[M_2^y(-\alpha M - B_{an}) - (-M)(-\alpha M_1^y)] \\ \dfrac{dM_2^y}{dt} = \gamma[(-M)(-\alpha M_1^x) - M_2^x(-\alpha M - B_{an})]. \end{cases} \tag{17.39}$$

Dacă componentele M_x și M_y depind de timpul după legea $e^{-i\omega t}$ și se definesc mărimile

$$\begin{cases} M_1^+ = M_1^x + iM_1^y, \\ M_2^+ = M_2^x + iM_2^y, \end{cases}$$

atunci din (17.38) și (17.39) rezultă

$$\begin{cases} -i\omega M_1^+ = -i\gamma[M_1^+(B_{a_n} + \alpha M) + M_2^+(\alpha M)], & (17.40, a) \\ -i\omega M_2^+ = i\gamma[M_2^+(B_{a_n} + \alpha M) + M_1^+(\alpha M)]. & (17.40, b) \end{cases}$$

Acest sistem de ecuații va avea o soluție dacă

$$\begin{vmatrix} \gamma(B_{a_n} + \alpha M) - \omega & \gamma\alpha M \\ \gamma\alpha M & \gamma(B_{a_n} + \alpha M) + \omega \end{vmatrix} = 0,$$

de unde rezultă $\omega^2 = \gamma^2 B_{a_n}(B_{a_n} + 2\alpha M)$.

Cîmpul interacțiunilor de schimb sau cîmpul molecular intern $\alpha\vec{M}$ îl notăm cu $\vec{B}_i$. Pentru $\vec{B}_0 = 0$ și $\vec{B}_{a_n}$ mult mai mic decît $\vec{B}_i$, se poate scrie

$$\omega \approx \gamma(2B_{a_n}B_i)^{1/2}. \qquad (17.41)$$

La substanțele cu temperatura Néel relativ coborîtă, ca de exemplu $CuCl_2\,2H_2O$, rezonanța se poate realiza la frecvențe mari, în domeniul microundelor. În cazul substanțelor cu T_N relativ mai ridicată, $B_i \approx 10^5$ Oe și $B_{a_n} \approx 10^3$ Oe de unde rezultă că $(2B_{a_n}B_i)^{1/2} \approx 10^4$ Oe și deci pentru rezonanță sînt necesare cîmpuri cu frecvențe mai mici decît în primul caz.

17.7. Rezonanța undelor de spin — RUS

În 1944 Griffiths [13] măsurînd rezistența specifică a straturilor electrolitice de Co în domeniul microundelor a constatat că în cazul cînd se suprapune un cîmp static perpendicular pe cel de microunde (30 GHz) apare o absorbție de energie care depinde de intensitatea cîmpului static. Rezonanța undelor de spin a fost definită și studiată de către Seavey și Tannenwald [13, 14]. Cîmpul static perpendicular pe suprafața stratului și cîmpul de microunde din planul stratului provoacă un sistem de unde staționare a undelor de spin. Datorită anizotropiei de suprafață forțele ce acționează asupra spinilor de la suprafața stratului sînt diferite de cele ce acționează asupra spinilor din volumul stratului. Neomogenitățile de suprafață ar putea avea ca efect o micșorare a deplasării spinilor. Considerîndu-i, într-o primă aproximație, ca spini fiși-localizați, cîmpul de microunde va excita un sistem de unde staționare cu un număr impar de lungimi de undă.

În cazul straturilor subțiri din metale feromagnetice pure, neomogenitățile de suprafață sînt mult reduse, dar spectrul de rezonanță este mult mai slab.

Fixarea spinilor de la suprafață poate fi realizată prin depunerea unei pelicule foarte subțiri — cîțiva angstromi, dintr-o substanță dielectrică. Acest procedeu a fost inițiat de Searle, Morrish și Prossen [15]. Wolff [16] a folosit în loc de stratul subțire dielectric, un cîmp de microunde neomogen. La straturile metalice și la cele din aliajele binare frecvența de rezonanță este cuprinsă între 3 GHz și 10 GHz, fiind ceva mai mică decît în cazul celorlalte substanțe la care se obține rezonanța de spin, iar cîmpurile statice sînt în majoritatea cazurilor, de ordinul miilor de A/m.

Rezonanța undelor de spin fiind un fenomen care se bazează exclusiv pe interacțiunea de schimb, constituie cea mai simplă și cea mai precisă metodă pentru determinarea constantei energiei de schimb — I_s. Weber și Tannenwald [17] au determinat diferența dintre cîmpurile statice necesare pentru excitarea a două moduri de oscilații diferite în stratul respectiv și valorile magnetizării de saturație M și a vectorului de undă $|\vec{K}|$. În acest mod, autorii citați au găsit la Co $I_s = (1{,}48 - 1{,}55) \cdot 10^{-13}$ J · cm^{-1} și la straturile de Ni—Fe cu diferite compoziții, valorile $(0{,}75 - 1{,}05) \cdot 10^{-13}$ J · cm^{-1}.

BIBLIOGRAFIE

1. Purcell, E. M., Torrey, H. C., Pound, R. V., „Phys. Rev.", 69, 37 (1946).
2. Bloch, F., Hansen, W. W., Packard, M., „Phys. Rev.", 69, 127 (1946).
3. Bloch, F., „Phys. Rev.", 70, 460 (1946).
4. Drain, J., „Metallurgical Reviews", 11, 118 (1967).
5. Hahn, E. L., „Phys. Rev.", 80, 850 (1950).
6. Kramers, P., „Proc. Acad. Sci. Amsterdam", 33, 959 (1930).
7. Kittel, C., „Phys. Rev.", 71, 270 (1947); 73, 155 (1948).
8. Griffiths, R. B., „Nature", 158, 670 (1970).
9. Naghmiya, T., „Progr. Theor. Phys.", 4, 342, 350 (1951).
10. Kittel, C., „Phys. Rev.", 82, 565 (1951).
11. Yoshida, K. „Progr. Theor. Phys.", 7, 452 (1951).
12. Ubbink, J., „Physica", 19, 187 (1953).
13. Seavey, M., Tannenwald, P. E., „Phys. Rev. Letters", 1, 168 (1958); „J. Appl. Phys.", 30, 227 S (1959).
14. Tannenwald, P. E., „J. Phys. Soc. Japan", 17 Supl. B—1, 592 (1962).
15. Searle, C. N., Morrish, R., Prossen, W., „Physica", 29, 1219 (1963).
16. Wolf, W. P., „Zs. angew. Phys.", 14, 212 (1962).
17. Weber, R. A., Tannenwald, P. E., „J. Phys. Chem. Solids.", 24, 1357 (1963).

Capitolul 18

PROPRIETĂȚI OPTICE ALE CORPULUI SOLID

18.1. Introducere

Studiul proprietăților optice și în special absorbția luminii în corpurile solide prezintă deosebită importanță pentru construcția și funcționarea diferitelor dispozitive optice și optoelectronice. Totodată, din studiul absorbției luminii se obțin informații cu privire la structura de benzi energetice a corpului solid, a nivelurilor locale în semiconductori, a purității materialelor etc.

Cînd un fascicul de lumină cade pe suprafața unui cristal suferă fenomenul de reflexie și absorbție, interacțiunea fiind în dependență directă de energia fotonilor incidenți, cît și de natura și energia particulelor care participă la interacțiunea cu fotonii. În urma interacțiunii pot avea loc mai multe fenomene fizice: 1) energia fotonilor incidenți se transformă parțial sau total în energie de mișcare termică; 2) radiația luminoasă poate provoca în corpul solid reacții chimice sau efectul fotoelectric; 3) cristalul poate emite fotoni cu aceeași frecvență sau cu o frecvență modificată.

Intensitatea unui fascicul de lumină monocromatică scade la trecerea printr-un material, astfel încît după parcurgerea distanței dx (fig. 18.1) intensitatea fasciculului scade cu dI

$$-dI = \alpha I\, dx, \qquad (18.1)$$

unde I este intensitatea fluxului luminos care cade normal pe stratul de grosime dx din material; α reprezintă coeficientul de absorbție, caracteristic fiecărei substanțe și reprezintă fracțiunea de radiație absorbită la parcurgerea unității de lungime prin acea substanță. Integrînd relația (18.1), cu condiția la limită: $I(0) = (1 - R)\, I_0$, se obține

$$I = (1 - R)\, I_0\, e^{-\alpha x}, \qquad (18.2)$$

unde R se numește coeficient de

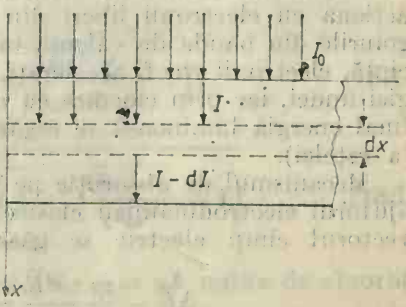


Fig 18.1

reflexie și definește fracțiunea din intensitatea fasciculului incident care se reflectă la suprafața eșantionului, $I_R = R\,I_0$. Expresia (18.2) reprezintă legea Bouguer-Lambert și se mai poate scrie

$$I = (1 - R)\,I_0\,e^{-\frac{x}{L_\lambda}}, \qquad (18.3)$$

unde $L_\lambda = \dfrac{1}{\alpha}$ este lungimea de absorbție și reprezintă grosimea stratului de material de-a lungul căruia intensitatea luminoasă scade de e ori.

Mărimea α depinde de lungimea de undă $\alpha = \alpha(\lambda)$ sau $\alpha = \alpha(\omega)$. Dependența coeficientului de absorbție de lungimea de undă sau de frecvență ne dă spectrul de absorbție al radiației în material.

Valoarea coeficientului de reflexie R este dată de [1]

$$R = \frac{(n-1)^2 + (\alpha\lambda/4\pi)^2}{(n+1)^2 + (\alpha\lambda/4\pi)^2}, \qquad (18.4)$$

unde n este indicele de refracție al materialului.

Din (18.4) se observă că și coeficientul de reflexie R depinde de lungimea de undă λ astfel că reflexia este puternică în domeniul spectral în care și absorbția este puternică.

Radiațiile luminoase absorbite în corpul solid pot interacționa cu rețeaua cristalină, cu purtătorii liberi, cu impuritățile conținute în rețea, conducînd la diferite tipuri de absorbție optică. Pentru metale este caracteristică absorbția pe purtătorii liberi, în timp ce la semiconductori și dielectrici putem deosebi : absorbția fundamentală, absorbția excitonică, absorbția pe impurități.

18.2. Absorbția luminii pe purtătorii liberi

Acest tip de absorbție este caracteristic atît metalelor cît și semiconductorilor, cu unele particularități în cel din urmă caz.

Dacă unda luminoasă străbate un mediu conductor ea va interacționa cu electronii liberi din banda de conducție, respectiv cu golurile din banda de valență în cazul semiconductorilor. În consecință, electronii vor fi accelerați, energia lor crescînd pe seama energiei undei, iar prin ciocnire cu rețeaua o vor ceda acesteia, deci în final energia luminoasă se regăsește sub formă de energie termică (a rețelei).

Mecanismul de absorbție pe purtătorii liberi poate fi descris cu ajutorul electrodinamicii clasice. Din ecuațiile lui Maxwell, pentru vectorul cîmp electric se găsește ecuația :

$$\Delta\vec{E} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} - \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2}\cdot\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} = 0. \qquad (18.5)$$

Ecuația (18.5) se rezolvă folosind metoda undei plane monocromatice. Se știe că în electrodinamica clasică funcția $\vec{E} = \vec{E}(r, t)$ se exprimă printr-o integrală Fourier după toate frecvențele posibile

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\vec{r}, \omega) \cdot e^{i\omega t} \, d\omega, \tag{18.6}$$

de unde rezultă componenta Fourier a cîmpului,

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\vec{r}, t) \, e^{-i\omega t} \, dt. \tag{18.7}$$

Introducînd expresia pentru $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ în ecuația (18.5), se obține

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \left[\frac{\omega^2 \varepsilon \mu}{c^2} - i \frac{4\pi \mu \sigma \omega}{c^2} \right] \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \tag{18.8}$$

sau

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \left[\frac{\omega^2}{c^2} n^2 (1 - i\chi)^2 \right] \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0, \tag{18.9}$$

unde s-a notat

$$\frac{\omega^2 \varepsilon \mu}{c^2} - i \frac{4\pi \mu \sigma \omega}{c^2} = \frac{\omega^2}{c^2} n^2 (1 - i\chi)^2. \tag{18.10}$$

Mărimile necunoscute n și χ se pot determina ridicînd membrul drept al relației (18.10) la pătrat și identificînd părțile reale și imaginare rezultă

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{16\pi^2 \sigma^2}{\varepsilon^2 \omega^2}} + 1 \right)}, \tag{18.11}$$

$$n\chi = \rho = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{16\pi^2 \sigma^2}{\varepsilon^2 \omega^2}} - 1 \right)}, \tag{18.12}$$

unde n se numește indice de refracție, iar $\rho = n\chi$ indice de absorbție al substanței.

Soluția ecuației (18.9) este de forma

$$\vec{E}(\vec{r},\omega) = \vec{E}_{0\omega}\cdot\exp\left[\pm i\frac{n\omega}{c}(1-i\chi)\vec{r}\right] =$$

$$= \vec{E}_{0\omega}\cdot\exp\left[\pm i\frac{n\omega}{c}r\right]\exp\left[\mp\frac{\omega n\chi}{c}r\right] = E_\omega(r,\omega). \tag{18.12}$$

Ținînd cont de valoarea vectorului de undă $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$ rezultă

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_{0\omega}\, e^{-n\chi(kr)}\, e^{-i[\omega t - n(kr)]}. \tag{18.13}$$

Din expresia (18.13) se observă că pe măsură ce unda plană monocromatică $\vec{E}_\omega$ înaintează în mediul de conductibilitate $\sigma \neq 0$ amplitudinea ei scade după legea $e^{-\frac{\omega(k\cdot r)}{c}}$. Deoarece intensitatea undei luminoase este proporțională cu pătratul amplitudinii undei, pentru intensitatea luminoasă pe direcția axei Ox (fig. 18.1) vom avea

$$I(x) = I_{0\omega}\, e^{-2n\chi kx} = I_{0\omega}\, e^{-\alpha x}. \tag{18.14}$$

Deci, conform teoriei lui Maxwell, pentru coeficientul de absorbție optică α rezultă

$$\alpha = 2n\chi k = \frac{4\pi n\chi}{\lambda} = \frac{4\pi\rho}{\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\left(\sqrt{1+\frac{16\pi^2\sigma^2}{\varepsilon^2\omega^2}}-1\right)}. \tag{18.15}$$

Determinările experimentale au arătat că pentru $\omega \simeq 10^{15}\ s^{-1}$ $\sigma = 1\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, $\varepsilon \simeq 10$ și $\mu = 1$ se obține

$$\frac{16\pi^2\sigma^2}{\varepsilon^2\omega^2} = 1{,}28\cdot 10^{-6} \ll 1,$$

ceea ce permite ca în relațiile (18.11) și (18.12) expresia de sub radical să se dezvolte în serie și atunci rezultă

$$n \simeq \sqrt{\varepsilon\mu}, \tag{18.16}$$

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon c}\sqrt{\varepsilon\mu}. \tag{18.17}$$

Pentru frecvențele spectrului vizibil $\mu \simeq 1$ și $n \simeq \sqrt{\varepsilon}$ și deci

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc}. \tag{18.18}$$

Astfel dacă $\sigma = 1\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ și $n = 3{,}14$ rezultă $\alpha = 120\ cm^{-1}$.

Deoarece conductivitatea σ este proporțională cu concentrația purtătorilor liberi N, pentru α se mai poate scrie

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} = \frac{4\pi}{nc}\frac{e^2\langle\tau\rangle}{m^*}N, \qquad (18.19)$$

unde m^* este masa efectivă iar $\langle\tau\rangle$ valoarea medie a timpului de relaxare.

Expresia (18.19) scoate în evidență dependența coeficientului de absorbție α de indicele de refracție al mediului. Deoarece indicele de refracție este funcție de lungimea de undă și coeficientul de absorbție va depinde de lungimea de undă. Teoria electronică a lui Lorentz [1], spre deosebire de teoria fenomenologică a lui Maxwell, conduce la o dependență pătratică a coeficientului de absorbție de lungimea de undă.

Absorbția pe purtătorii de sarcină liberi se produce numai cu participarea cîmpului rețelei, astfel că în acest proces un rol însemnat îl are împrăștierea purtătorilor de sarcină pe defectele cîmpului cristalin. Luarea în considerație a mecanismului de împrăștiere conduce la o dependența spectrală diferită a coeficientului de absorbție; pentru un singur mecanism de absorbție în cazul cînd purtătorii de sarcină liberi formează un gaz nedegenerat, se poate scrie

$$\alpha \sim \lambda^p,$$

unde exponentul p ia valorile 3/2, 5/2 și 7/2 la împrăștierea pe vibrațiile acustice, pe vibrațiile optice ale rețelei și respectiv pe ionii de impuritate. Dacă la împrăștiere participă două sau mai multe mecanisme de împrăștiere, atunci spectrul de absorbție de către purtătorii de sarcină liberi devine mai complicat.

În figura 18.2 se dă variația coeficientului de absorbție α funcție de lungimea de undă λ, la absorbția pe purtătorii liberi pentru Au [2, 3].

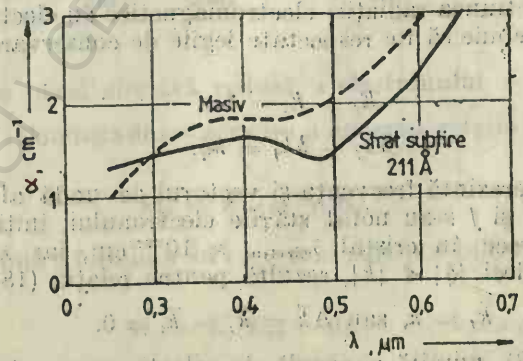


Fig. 18.2

18.3. Absorbția fundamentală

Absorbția fundamentală sau intrinsecă reprezintă acel tip de absorbție în care fotonul are energie suficientă pentru a trece un electron din banda de valență în banda de conducție, adică are loc generarea unei perechi electron-gol. Acestui proces îi corespunde fotoconducția intrinsecă.

Particularitatea caracteristică semiconductorilor este creșterea bruscă a coeficientului de absorbție intrinsecă într-un interval spectral mic cînd energia fotonilor incidenți devine egală cu lărgimea benzii interzise. Regiunea de creștere bruscă a coeficientului de absorbție α se numește marginea benzii de absorbție intrinsecă și este legată de tranzițiile electronilor din banda de valență în banda de conducție, de unde și denumirea de mecanism de absorbție bandă-bandă. Studiul marginii absorbției intrinseci dă informații despre lărgimea benzii interzise, despre stările electronice la marginile inferioară — a benzii de conducție — și superioară a benzii de valență — și de asemenea, despre caracterul și mărimea probabilităților de tranziție.

Pentru studiul absorbției intinseci trebuie să se ia în considerație configurația benzilor energetice. Din acest punct de vedere, semiconductorii pot fi clasificați în două grupe :

a) Semiconductori la care minimul benzii de conducție caracterizat prin vectorul de undă $\vec{k}_{min}$ și maximul benzii de valență caracterizat prin vectorul de undă $\vec{k}_{max}$ sînt dispuse în același punct al zonei Brillouin (de obicei în $\vec{k} = 0$). Astfel de semiconductori se spune că au benzi „aliniate" (fig. 18.3, a).

b) Semiconductori la care extremele benzii de conducție și valență sînt situate la $\vec{k}$ diferiți, $\vec{k}_{min} \neq \vec{k}_{max}$. În acest caz se spune că semiconductorii au benzi „nealiniate" (fig. 18.3, b), cum este cazul Ge și Si precum și al majorității semiconductorilor.

La interacțiunea radiației electromagnetice cu electronii semiconductorului trebuie să fie respectate legile de conservare a energiei și impulsului

$$E_f - E_i = \hbar\omega, \tag{18.20}$$

$$\hbar\vec{k}_f - \hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{q}, \tag{18.21}$$

unde ω și $\vec{q}$ rerezintă frecvența și vectorul de undă al radiației, iar prin indicii i și f s-au notat stările electronului, inițială, respectiv finală. Deoarece în cristal $\lambda_{electron} \approx 10^{-7}$ cm, iar $\lambda_{foton} = 10^{-1} - 10^{-5}$ cm, deci $|\vec{q}| \ll |\vec{k}|$, rezultă pentru relația (18.21)

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \text{ sau } \Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = 0. \tag{18.22}$$

Relația (18.22), numită și regulă de selecție pentru tranzițiile electronice din cristal, arată că în procesul de interacțiune dintre elec-

tronii semiconductorului și cîmpul radiației electromagnetice absorbite sînt permise numai acele tranziții în care se conservă vectorul de undă. Deci electronul, primind energie de la fotonul absorbit, trece dintr-un punct oarecare al zonei Brillouin din banda de valență, într-un puncte chivalent (pe aceeași stare energetică) din zona Brillouin din banda de conducție (fig. 18.3, a). Asemenea tranziții care au loc „vertical", adică între stări cu același $\vec{k}$, se numesc tranziții directe sau tranziții verticale și se întîlnesc la semiconductorii cu benzi „aliniate".

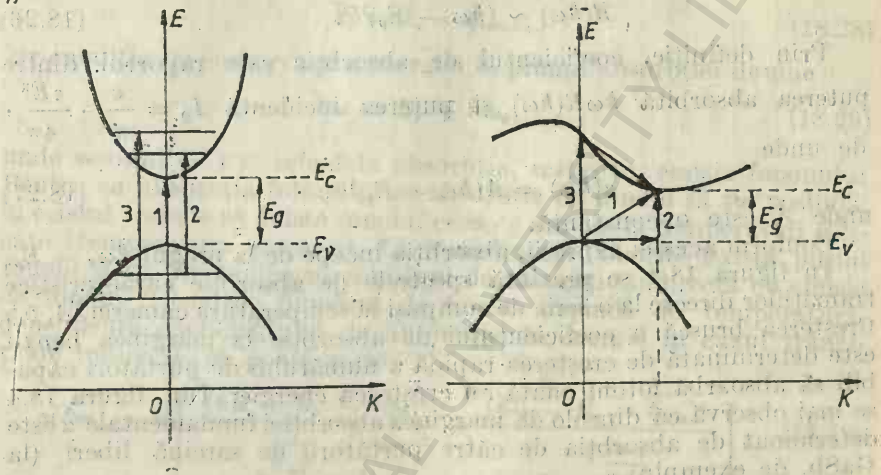


Fig. 18.3

Conform figurii 18.3, a avem

$$E_1(k_f) - E_2(k_i) = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_p} + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_n} + E_g = \frac{\hbar^2}{2m_r} k^2 + E_g = E_{12}(k) + E_g, \tag{18.23}$$

unde m_r este masa efectivă redusă a electronului și golului, $m_r = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$. Condiția de conservare a energiei, relația (18.20), devine

$$\hbar\omega = E_{12}(k) + E_g. \tag{18.24}$$

Energia minimă a fotonilor la care mai sînt posibile tranziții bandă-bandă este

$$\hbar\omega = E_g (E_{12} = 0), \tag{18.25}$$

care reprezintă pragul (marginea) absorbției fundamentale (intrinseci).

Din (18.25) se poate calcula marginea absorbției fundamentale:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}.$$

Dacă se definește rata tranzițiilor $R(\hbar\omega)$ ca numărul tranzițiilor în unitatea de timp pe unitatea de volum, atunci se poate aproxima că $R(\hbar\omega)$ depinde practic numai de densitatea stărilor între care pot avea loc tranzițiile, $N(E_{12})\,E_{12}^{1/2}$ și ținînd cont de (18.24), rezultă

$$R(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \tag{18.26}$$

Prin definiție, coeficientul de absorbție este raportul dintre puterea absorbită $\hbar\omega R(\hbar\omega)$ și puterea incidentă $I_0 = \frac{c}{n} \cdot \frac{\varepsilon E^2}{4\pi}$, de unde

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \tag{18.27}$$

unde A este o constantă.

Conform acestei expresii, absorbția începe de la pragul $\hbar\omega_g = E_g$.

În figura 18.4 se prezintă spectrele de absorbție caracteristice tranzițiilor directe la o serie de compuși la temperatura camerei [4, 5]. Creșterea bruscă a coeficientului de absorbție la marginea benzii este determinată de creșterea rapidă a numărului de purtători capabili să absoarbă fotoni odată cu creșterea energiei. Din figura 18.4 se mai observă că dincolo de marginea absorbției fundamentale α este determinat de absorbția de către purtătorii de sarcină liberi (la GaSb, de exemplu).

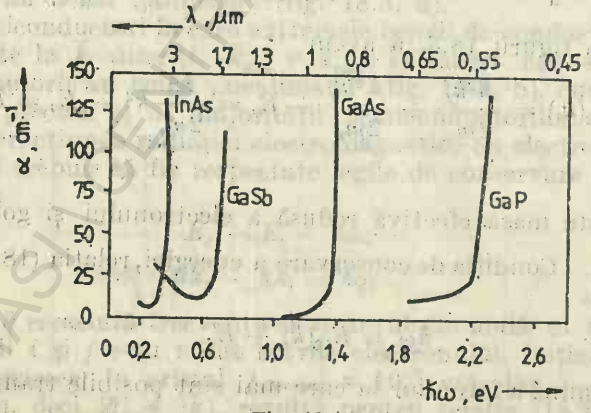


Fig. 18.4

În cazul semiconductorilor cu benzi „nealiniate" sînt posibile și tranziții indirecte sau „neverticale" bandă-bandă cu condiția ca la interacțiunea dintre un electron și un foton să intervină o a treia

particulă : fonon, atom de impurizăte sau alt efect. Tranziția electronilor are loc din maximul benzii de valență situat la $\vec{k} = 0$ în minimul cel mai de jos al benzii de conducție (fig. 18.3, b), care se găsește însă în alt punct al spațiului $\vec{k}$. Prezența unei alte particule (cvasiparticule) la interacțiune face ca în legile de conservare (18.20), (18.21), să apară termeni suplimentari care descriu variația energiei și impulsului celei de-a treia particule. În cazul participării unui fonon avem

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q}_{\text{fonon}}, \tag{18.28}$$

iar condiția de conservare a energiei la pragul absorbției devine

$$\hbar\omega = E_g \mp \hbar\omega_q, \tag{18.29}$$

unde semnul ($\mp$) se referă la absorbția, respectiv emisia fononului. Pentru ca absorbția fotonului cu absorbție de fononi să fie posibilă, în cristal trebuie să existe fononi, ceea ce are loc la temperaturi ridicate (temperatura camerei). La temperaturi coborîte există puțini fononi și va predomina mecanismul de absorbție indirectă cu emisie de fononi. Deoarece numărul de fononi depinde de temperatură, dependența coeficientului de absorbție de energie în cazul tranzițiilor indirecte, se poate scrie

$$\alpha(\hbar\omega) = B\left[\frac{(\hbar\omega - E_g + \hbar\omega_q)^2}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{K_B T}} - 1} + \frac{(\hbar\omega - E_g - \hbar\omega_q)^2}{1 - e^{\frac{\hbar\omega_q}{K_B T}}}\right], \tag{18.30}$$

unde primul termen se referă la absorbția de fotoni cu absorbție de fononi, iar cel de al doilea la absorbția cu emisie de fononi ; B este o constantă. Am putea exprima atunci coeficientul de absorbție pentru tranzițiile indirecte, sub forma

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_{\text{abs}}(\hbar\omega) + \alpha_{\text{émis}}(\hbar\omega). \tag{18.31}$$

Dacă se reprezintă grafic $\alpha^{1/2}$ funcție de $\hbar\omega$, se obțin cîte două porțiuni drepte. În figura 18.5 este reprezentată dependența $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$ pentru Si la temperatura camerei. Extrapolînd cele două drepte la zero corespunzătoare funcțiilor $\alpha^{1/2}_{\text{abs}}$ și $\alpha^{1/2}_{\text{emis}}$ se obțin valorile $E_g - E_{\text{fon}}$ și $E_g + E_{\text{fon}}$, ceea ce permite determinarea atît a lărgimii benzii interzise cît și a energiei fononilor. Mărimea segmentului cuprins între punctele de intersecție ale celor două drepte cu abscisa este $2E_{\text{fonon}}$. Mijlocul acestui segment este în punctul $E_g = \hbar\omega$.

Din cele arătate mai înainte rezultă că în cazul tranzițiilor indirecte, energia $\hbar\omega$ a radiației incidente trebuie să fie mai mare decît E_g, de aceea aceste tranziții determină absorbția (maximă) situată în regiunea lungimilor de undă mai mici față de marginea de absorb-

ție. Tranzițiile indirecte sînt mai puțin probabile decît cele directe de unde și coeficientul de absorbție al luminii mai mic.

Absorbția fundamentală provoacă o micșorare rapidă a intensității luminii, deoarece coeficientul absorbției fundamentale are o valoare de $10^5 - 10^6$ cm^{-1}.

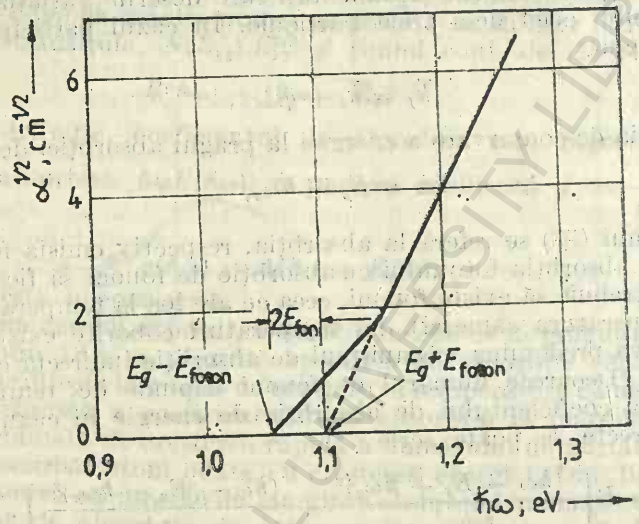


Fig. 18.5

În cazul tranziției interbenzi ale electronilor, nu s-a luat în considerație interacțiunea coulombiană dintre electroni și goluri, care apare ca urmare a absorbției fotonului. Datorită atracției coulombiene se formează un sistem legat electron-gol, un exciton, a cărui niveluri energetice se situează mai jos decît marginea inferioară a zonei de conducție. Datorită acestui fapt, la tranziția interbenzi excitono-fononic, coeficientul de absorbție nu se anulează la marginea benzii.

18.4. Absorbția extrinsecă (pe impurități)

Acest mecanism de absorbție este caracteristic semiconductorilor cu impurități a căror energie de activare este mai mică decît cea a benzii interzise. În acest caz, fotonii de energie inferioară pragului absorbției intrinseci sînt capabili să excite electronii de pe nivelurile de impurități în banda de conducție în cazul impurităților donoare sau din banda de valență pe nivelurile de impurități în cazul impurităților acceptoare. Această formă de absorbție, ce implică tranzițiile între un nivel local dispus în banda interzisă și banda de conducție

sau de valență se numește absorbție extrinsecă sau absorbție pe impurități.

În cazul în care în cristal există atît impurități donoare cît și acceptoare, materialul putînd fi parțial sau total compensat în funcție de concentrația lor relativă, este posibil ca absorbția fotonului să determine tranziția electronului de pe o stare acceptoare pe o stare donoare [6].

Întrucît energia de ionizare a centrelor de impuritate este mai mică decît energia benzii interzise, maximele absorbției pe nivelurile de impurități se vor găsi la lungimi de undă mai mari decît pragul absorbției fundamentale.

Valorile coeficientului de absorbție pe impurități sînt mult mai mici decît în cazul absorbției fundamentale, datorită densității stărilor de impuritate mai mici și pot fi cuprinse între 0,1 și 100 cm^{-1}. În figura 18.6 se prezintă spectrul de absorbție pe impurități în InSb [7].

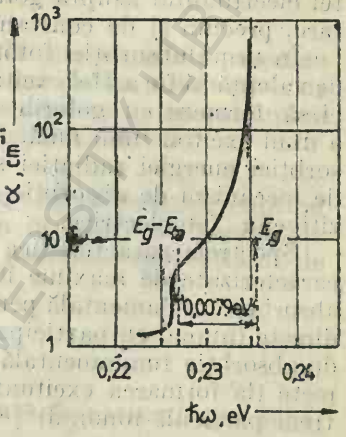


Fig. 18.6

Absorbția extrinsecă se cercetează în mod obișnuit la concentrații ale impurităților mai mari decît 10^{15} atomi/cm^3 și la temperaturi joase, pentru a preveni ionizarea termică a impurităților. Astfel, pentru impurități cu niveluri puțin adînci din grupele III și V în Ge și Si, măsurătorile urmează, să se efectuieze la temperatura heliului lichid, iar pentru nivelurile adînci (Ni, Cu, Fe, Au ș.a) la temperatura azotului lichid. Dacă conținutul de impurități este foarte mare, se pot face măsurători și la temperatura camerei. Pentru compușii semiconductori A^{II} B^{VI}, cum este CdS, a căror energie de ionizare a impurităților este mare (0,5—1 eV), pentru o lărgime a benzii interzise de ordinul cîtorva (eV), determinările experimentale se pot face la temperatura camerei și în domeniul lungimilor de undă care corespund domeniului vizibil și a infraroșului apropiat al spectrului.

Studiul absorbției pe impurități permite de terminarea poziției energetice a nivelurilor în banda interzisă, precum și a concentrației centrelor de impurități. Absorbția extrinsecă și generarea purtătorilor de sarcini libere produsă de ea stă la baza funcționării fotorezistențelor extrinseci. De asemenea ea reprezintă o metodă sensibilă de determinare a perfecțiunii structurii și a purității materialelor.

18.5. Absorbția excitonică

Acest mecanism de absorbție este specific dielectricilor (cristale ionice) și posibil semiconductorilor cu proprietăți apropiate de cele ale unui dielectric. Un exciton constă dintr-o pereche legată formată dintr-un electron excitat și golul său corespunzător, extinderea orbitei electronului asupra golului fiind determinată de gradul de excitare, precum și de constanta dielectrică efectivă a materialului.

În urma absorbției fotonilor, este posibil ca electronii din banda de valență să fie astfel excitați încît să nu ajungă în banda de conducție ci să formeze cu golurile corespunzătoare excitoni. Sarcina totală a unui exciton fiind nulă, face ca generarea de excitoni în urma absorbției energiei radiației să nu producă conducție. Deci un astfel de mecanism de absorbție duce la micșorarea randamentului dispozitivelor fotoelectrice.

Spectrele caracteristice absorbției cu formarea de excitoni sînt caracterizate de maxime înguste situate în vecinătatea marginii de absorbție fundamentală pentru semiconductorii în care au loc tranziții directe (numai cu participarea fononului) și cu „trepte" la marginea de absorbție fundamentală pentru semiconductorii cu tranziții indirecte (la formarea excitonului, pe lîngă foton mai participă și o a treia particulă-fononul) [8, 9].

18.6. Absorbția pe vibrațiile rețelei cristaline

Acest mecanism de absorbție se datorește interacțiunii cîmpului electromagnetic al radiației luminoase cu sarcinile mobile din nodurile rețelei cristaline. Acest tip de absorbție se întîlnește atît la cristalele ionice, cît și în cele homopolare. Interacțiunea fonon-foton presupune conservarea energiei și impulsului, adică

$$\begin{cases} \hbar\omega = \hbar\omega_{\text{fon}}, \\ \hbar\vec{q} = \hbar\vec{q}_{\text{fon}}. \end{cases} \tag{18.32}$$

Aceste legi de conservare sînt satisfăcute numai în punctele de intersecție ale curbelor pentru fononi (ramurile optică și acustică) și curbei $\omega = cq$, pentru undele luminoase [1].

Se constată că relațiile (18.32) sînt satisfăcute numai pentru fononii optici deoarece fononii acustici la frecvențele de oscilație care corespund spectrului infraroșu au un impuls mai mare decît al cuantei de lumină. În plus, la absorbție vor participa numai oscilațiile transversale ale fononilor optici.

Spectrul de absorbție al rețelei se găsește în infraroșul îndepărtat ($10^{11} - 10^{13}$ Hz) și se distinge printr-o serie de maxime de absorbție a căror intensitate și poziție nu se modifică cu schimbarea concentrației și a tipului de impurități și nici în urma iradierii, tratamentului termic și chiar a unor deformări mici ale probei.

Absorbția fotonilor de către vibrațiile rețelei cristaline nu este un mecanism de bază în funcționarea dispozitivelor fotoelectrice ci dimpotrivă reprezintă un factor de descreștere a eficienței lor. Totuși, spectrele de absorbție ale rețelei servesc la clarificarea noțiunilor privind proprietățile dinamice ale rețelei cristaline.

18.7. Excitonii

Înțelegem prin exciton o pseudoparticulă care cuprinde perechea legată electron-gol. Electronul se află în banda de conducție, iar golul în banda de valență. Excitonul transportă într-un cristal numai energia de excitație, fără transport de sarcină electrică.

Se definesc două tipuri de excitoni :

1. Excitonii slab legați sau excitonii tip Mott-Wannier cuprind un gol în banda de valență și un electron în banda de conducție. Potențialul de atracție dintre cele două particule (potențialul de legătură) este :

$$U_{(r)} = -\frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0 r}.$$

Nivelurile de energie ale excitonului, E_n, față de extremitatea superioară a benzii de valență, va fi

$$E_n = E_v - \frac{1}{n^2}\,\frac{\mu_r e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2},$$

unde μ_r este masa redusă a purtătorilor de sarcină,

$$\frac{1}{\mu_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_g^*}.$$

2. Excitonii puternic legați — sau excitonii tip Frenkel — reprezintă o excitație pe același atom izolat, adică golul și electronul excedentari se găsesc pe același atom. O astfel de excitație poate trece de la atom la atom. Excitonii Frenkel se întîlnesc cel mai des în cristalele de halogenuri alcaline pe ionii negativi de halogen.

Existența excitonilor și unele caracteristici ale acestora sînt puse în evidență cu ajutorul spectrelor de absorbție. Baumeister a măsurat intensitatea liniilor de absorbție datorită excitonilor din Cu_2O (oxidul cupros), cu ajutorul unui dispozitiv a cărui schemă este dată în figura 18.7, în care : S — este lampă cu filament de tungsten, L — lentile, VD — vas Dewar, P — probă, D — diafragmă, R — rețea concavă și F — fotomultiplicator.

Prin deplasarea excitonilor adică prin transferul de excitație de la un atom la atomul vecin iau naștere undele excitonice. Să con-

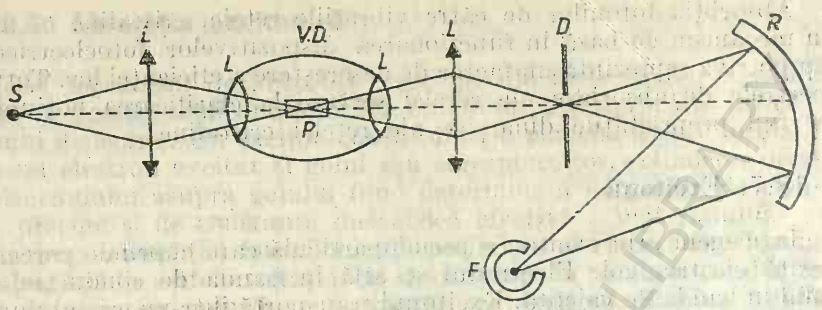


Fig. 18.7

siderăm un șir liniar de N atomi. Dacă U_j este funcția de undă a stării fundamentale a atomului j, atunci pentru starea fundamentală a cristalului (șirului) vom avea

$$\psi = U_1 U_2 U_3 \ldots U_{N-1} U_N.$$

Fie E_{ex} energia de excitare a unui atom liber, iar T probabilitatea de transfer de oscilație de la atomul j la vecinii $j+1$ și $j-1$. Ecuația Schrödinger va fi

$$\mathcal{H}\varphi_j = E_{ex}\varphi_j + T(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1}), \tag{18.33}$$

soluțiile fiind funcții de tip Bloch:

$$\psi_k = \sum_j e^{ikj}\,\varphi_j, \tag{18.34}$$

adică o undă plană progresivă în care φ_j este funcția de undă a atomilor excitați.

Valorile proprii ale energiei de excitare și transfer sînt date de relația:

$$E_k = E_{ex} + 2T\cos k_j. \tag{18.35}$$

Valorile maxime și minime sînt date pe graficul din figura 18.8.

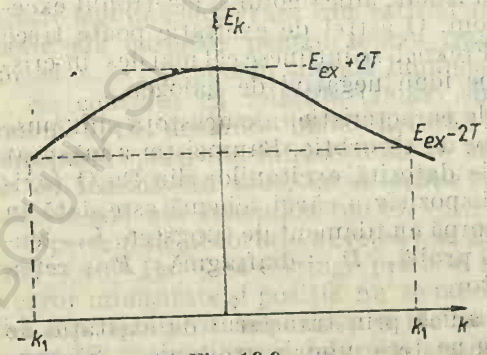


Fig. 18.8

Recombinarea electron-gol are loc în capcane. Capcana este un atom sau o imperfecțiune capabilă să rețină un electron sau un gol sau ambii purtători de sarcină. Dacă L reprezintă numărul fotonilor pe unitatea de volum în unitatea de timp care produc excitonii, A — coeficientul de recombinare și N — nivelurile de energie ale capcanelor pe unitatea de volum, atunci

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru viteza de recombinare, care are ca efect scăderea numărului de electroni, vom avea

$$\frac{dn}{dt} = L - A_n(n + N), \tag{18.36}$$

unde n reprezintă concentrația electronilor de conducție. În regim staționar $\frac{dn}{dt} = 0$ și rezultă

$$L = An_0(n_0 + N);$$

n_0 este concentrația electronilor de conducție în regim staționar. Deoarece $n_0 \ll N$, vom avea

$$n_0 = \frac{L}{AN} \tag{18.37}$$

Concentrația electronilor în regim staționar scade la o creștere a concentrației capcanelor.

18.8. Fotoconductivitatea semiconductorilor

Fotoconductivitatea sau efectul fotoelectric intern constă în variația rezistenței electrice a unui semiconductor (variația conductivității electrice) sub acțiunea radiațiilor electromagnetice. Variația rezistenței electrice se datorește apariției purtătorilor de sarcină electrică. Dacă concentrația electronilor crește cu δn, iar cea a golurilor cu δp, atunci conductivitatea datorită iluminării semiconductorului va fi [1, 4]

$$\sigma_{il} = e_n\mu_e\delta n + e_p\mu_g\delta_p. \tag{18.38}$$

Conductivitatea totală σ a semiconductorului este egală cu suma conductivității la iluminare σ_{ie} și cea de întuneric σ_{in} : $\sigma = \sigma_{in} + \sigma_{ie}$. Dacă fotonul absorbit are o energie mai mare decît lărgimea benzii interzise — E_g, atunci fiecare foton produce o pereche electron-gol. Primul se află în banda de conducție, iar al doilea în banda de valență. Această pereche legată electron-gol se numește exciton — denumire dată de Frenkel.

Notăm cu n concentrația electronilor care apar sub influența luminii, iar cu p — cea a golurilor. Dacă se consideră că perechile electron-gol se produc în egală măsură în tot volumul semiconductorului, pentru viteza de variație a concentrației electronice, vom avea

$$\frac{dn}{dt} = L - Anp, \tag{18.39}$$

unde L reprezintă numărul de fotoni absorbiți de către unitatea de volum în unitatea de timp, iar A o constantă care depinde de natura substanței și de lungimea de undă a radiației incidente.

Pentru $n = p$, relația (18.39) devine

$$\frac{dn}{dt} = L - An^2. \tag{18.39,a}$$

În regim staționar $dn/dt = 0$ și rezultă

$$n_0 = \left(\frac{L}{A}\right)^{1/2},$$

iar pentru conductivitatea corespunzătoare iluminării, avem

$$\sigma_{ie} = n_0 e \mu_e = e\mu_e \left(\frac{L}{A}\right)^{1/2}. \tag{18.40}$$

La încetarea iluminării, $L = 0$ și rezultă relația

$$\frac{dn}{dt} = -An^2,$$

a cărei soluție este

$$n = \frac{n_0}{1 + An_0 t}. \tag{18.41}$$

Pentru un timp $t_0 = \frac{1}{An_0}$, rezultă $n = \frac{n_0}{2}$. Timpul t_0 după care concentrația purtătorilor de sarcină se reduce la jumătate se numește timp de răspuns sau timp mediu de viață. O descriere mai generală a fenomenelor de generare și recombinare a purtătorilor de sarcină, electroni și goluri, este dată de ecuația de continuitate [4]

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} \dfrac{j_n}{e_n} + g_I^{(n)} + g_E^{(n)} - r_I^{(n)} - r_E^{(n)}, \\ \dfrac{\partial p}{\partial t} = -\operatorname{div} \dfrac{j_p}{e_p} + g_I^{(p)} + g_E^{(p)} - r_I^{(p)} - r_E^{(p)}, \end{cases} \tag{18.42}$$

unde g_I și g_E reprezintă viteza de generare a electronilor și golurilor datorită unor cauze interioare și exterioare, iar r_I și r_E reprezintă

viteza de recombinare electron-gol datorită cauzelor interne și externe. Ecuația de continuitate se mai poate scrie sub forma

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}\dfrac{j_n}{e_n} + G^{(n)} - R^{(n)}, \\ \dfrac{\partial p}{\partial t} = -\operatorname{div}\dfrac{j_p}{e_p} + G^{(p)} - R^{(p)}, \end{cases} \qquad (18.42,a)$$

unde $G^{(n)}$ și $G^{(p)}$ reprezintă viteza de generare a electronilor și golurilor sub acțiunea factorilor interni și externi, iar $R^{(n)}$ și $R^{(p)}$ — vitezele de recombinare ale electronilor și golurior sub acțiunea factorilor interni și externi.

Într-un semiconductor nestrăbătut de curent ($j = 0$) predomină numai procesele de generare a purtătorilor de sarcină definite prin mărimile $G^{(n)}$ și $G^{(p)}$ și procesele de recombinare definite prin $R^{(n)}$ și $R^{(p)}$. La încetarea excitațiilor interne și externe, care generau purtători de sarcină, $G^{(n)} = G^{(p)} = 0$, iar în semiconductor au loc numai procese de recombinare care duc după un timp τ_v la starea de echilibru. τ_v — se numește durata de viață a purtătorilor excedentari și reprezintă timpul după care concentrația excedentară a purtătorilor de sarcină, din momentul încetării cauzelor de excitare, se micșorează de e ori. τ_v caracterizează procesele de relaxare (de revenire la starea inițială) și este egal cu inversul probabilității de recombinare a unui purtător de sarcină în unitatea de timp și în unitatea de volum. Conform celor arătate mai sus, ecuația de continuitate (18.42,a), devine

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -R^{(n)} = -\frac{n - n_0}{\tau_v} = -\frac{\delta n}{\tau_v}, \qquad (18.43)$$

de unde rezultă

$$\delta n(t) = \delta n(0)\, e^{-\frac{t}{\tau_v}}. \qquad (18.44)$$

Din (18.43) rezultă că viteza de recombinare este proporțională cu concentrația purtătorilor excedentari și avem un proces de recombinare liniar, care nu are loc prin unirea directă a unui electron cu un gol. În recombinările directe (electron-gol) concentrația excedentară a purtătorilor de sarcină electrică descrește după o lege hiperbolică.

18.9. Difuzia ambipolară. Efectul Dember

Într-un semiconductor omogen, supus acțiunii unui flux luminos, se formează purtători de sarcină electrică, electroni și goluri, care difuzează cu viteze diferite și în sensuri opuse. Electronii a căror mobilitate este mai mare vor pătrunde în masa semiconductorului mai profund decît vor pătrunde golurile. Astfel fața expusă iluminării va deveni pozitivă, iar fața opusă devine încărcată negativ. La echilibru termic coeficienții de difuzie D_n și D_p sînt legați de mobilitățile μ_n și μ_p, prin relația lui Einstein

$$\begin{cases} D_n = \dfrac{K_B T}{e} \cdot \mu_n, \\ D_p = \dfrac{K_B T}{e} \cdot \mu_p. \end{cases} \tag{18.45}$$

Difuzia ambipolară care ia în considerație difuzia particulelor în sensuri opuse este definită de coeficientul de difuzie ambipolară D_a

$$D_a = \frac{D_n \sigma_p + D_p \sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p}, \tag{18.46}$$

unde σ_n și σ_p sînt conductivitățile electrice respective. După cum rezultă din ecuația lui Einstein, se poate defini și o mobilitate ambipolară μ_D

$$\mu_D = \frac{\mu_p \sigma_n - \mu_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}. \tag{18.47}$$

Sub acțiunea cîmpului electric, care ia naștere între cele două regiuni cu densități de sarcină de semne contrare, purtătorii de sarcină capătă și o viteză orientată, de drift, pentru care se poate defini o mobilitate ambipolară de drift

$$\mu_E = \frac{\mu_n \sigma_p + \mu_p \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n} \tag{18.48}$$

În semiconductorii intrinseci, $n = p$, și rezultă

$$\begin{cases} D = 2\dfrac{D_p D_n}{D_p + D_n} \text{ sau : } \dfrac{1}{D} = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{1}{D_p} + \dfrac{1}{D_n}\right), \\ \mu_E = 0, \\ \mu_D = 2\dfrac{\mu_p \cdot |\mu_n|}{\mu_p + |\mu_n|}. \end{cases} \tag{18.49}$$

În semiconductorii extrinseci, de tip $n(n > p)$, vom avea

$$\begin{cases} D = D_p, \\ \mu_E = -\mu_p, \\ \mu_D = \mu_p, \end{cases} \tag{18.50}$$

iar în cei extrinseci, de tip $p(p > n)$,

$$\begin{cases} D = D_n, \\ \mu_E = \mu_n, \\ \mu_D = -\mu_n. \end{cases} \tag{18.51}$$

Între regiunile cu densități de sarcină electrică de semne opuse, ia naștere un cîmp electric denumit cîmpul Dember-$\vec{E}_D$. Efectul Dember constă în apariția unui cîmp electric $\vec{E}_D$ (sau a unei tensiuni electromotoare) în lungul fluxului luminos la care este supus semiconductorul omogen. Efectul Dember poate fi pus în evidență în absența curentului electric. Deoarece cîmpul Dember, $\vec{E}_D$, compensează diferența dintre curenții electrici de difuzie ai electronilor și golurile, mărimea lui este proporțională cu diferența dintre coeficienții de difuzie a celor două tipuri de sarcină și depinde de asemenea de intensitatea fluxului luminos incident.

18.10. Absorbția luminii de către purtătorii de sarcini liberi. Rezonanța ciclotronică

Absorbția luminii de către purtătorii de sarcină electrică liberi se explică prin acțiunea cîmpului electric al undelor electromagnetice asupra acestor purtători, care are ca rezultat apariția unui curent electric. Energia necesară deplasării purtătorilor de sarcină este luată de la cîmpul electric și în acest mod se ajunge la o dependență a conductivității electrice σ de coeficientul de absorbție al radiației luminoase α de către cristal,

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{c\sqrt{\varepsilon}} = \frac{4\pi\sigma}{cn}, \tag{18.52}$$

unde c este viteza luminii în vid, iar n indicele de refracție al cristalului. Dependența lui α de σ rezultă din teoria electromagnetică a luminii a lui Maxwell. Coeficientul de absorbție depinde de frecvența sau de lungimea de undă a radiației incidente. Relația $\alpha = f(\omega) = f(\lambda)$ definește spectrul de absorbție al solidului respectiv. Vom determina mărimea lui α din mărimea lui σ pentru cazul cînd asupra

cristalului acționează simultan o radiație electromagnetică și un cîmp magnetic constant. Sub acțiunea cîmpului electric alternativ al radiației absorbite, de pulsație ω, electronii (golurile) vor căpăta viteza $\vec{v} = \vec{v}_0 e^{i\omega t}$. Ecuația de mișcare a purtătorilor de sarcină sub acțiunea cîmpului electric $\vec{\mathcal{E}}$ și magnetic $\vec{B}$, este de forma

$$m\dot{\vec{v}} + \frac{m\vec{v}}{\tau} = e(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}), \tag{18.53}$$

τ fiind timpul de relaxare în aceste fenomene. Cîmpul electric alternativ este polarizat liniar și acționează după direcția — x, iar cîmpul magnetic continuu acționează după direcția z și are valoarea $\vec{B}_z = \vec{B}_0$. Deoarece $\dot{\vec{v}} = \frac{d\vec{v}}{dt} = i\omega\vec{v}$, pentru cele două componente ale vitezei electronilor, avem

$$\begin{cases} m\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right) \cdot v_x = e(\mathcal{E}_x + v_y B_0), \\ m\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right) v_y = -e v_x B_0, \\ v_z = \text{const}, \end{cases} \tag{18.54}$$

de unde rezultă

$$\begin{cases} v_x = \frac{e\tau}{m}\mathcal{E}_x \cdot \frac{1 + i\omega\tau}{1 + 2i\omega\tau + (\omega_c^2 - \omega^2)\tau^2}, \\ v_y = -\frac{\omega_c\tau}{1 + i\omega\tau} v_x, \end{cases} \tag{18.55}$$

unde

$$\omega_c = \frac{e}{m} B_0.$$

Deoarece

$$j_x = nev_x = \sigma\mathcal{E}_x,$$

se obține

$$\sigma = \frac{nev_x}{\mathcal{E}_x} = \sigma_0 \frac{1 + i\omega\tau}{1 + 2i\omega\tau + (\omega_c^2 - \omega^2)\tau^2}, \tag{18.56}$$

fiindcă $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$ este conductivitatea în curent continuu. Înmul-

ținînd numitorul și numărătorul din (18.56) cu conjugata numitorului, rezultă

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1 + (\omega_c^2 + \omega^2)\,\tau^2}{[1+(\omega_c^2-\omega^2)\tau^2]^2+4\omega^2\tau^2} + i\,\frac{[(\omega_c^2 - \omega^2)\,\tau^2 - 1]\,\omega\tau}{[1+(\omega_c^2 - \omega^2)\,\tau^2]^2 + 4\omega^2\tau^2}. \tag{18.57}$$

Se poate scrie $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ și din (18.57) rezultă

$$\mathrm{Re}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \frac{1 + (\omega_c^2 + \omega^2)\tau^2}{[1 + (\omega_c^2 - \omega^2)\,\tau^2]^2 + 4\omega^2\tau^2}, \tag{18.57, a}$$

$$\mathrm{Im}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \frac{[(\omega_c^2 - \omega^2)\,\tau^2 - 1]\,\omega\tau}{[1 + (\omega_c^2 - \omega^2)\,\tau^2]^2 + 4\omega^2\tau^2}. \tag{18.57, b}$$

Partea reală reprezintă conductivitatea electrică a semiconductorului sub acțiunea unei radiații luminoase și a unui cîmp magnetic, care se poate măsura. Dar cum am spus mai sus purtătorii de sarcină se deplasează luînd energie de la unda incidentă, deci σ este proporțional cu coeficientul de absorbție al purtătorilor de sarcină liberi. Dacă $\alpha = \frac{4\pi\sigma}{cn}$, atunci $\alpha_0 = \frac{4\pi\sigma_0}{cn}$ și din (18.52) și (18.57, a) rezultă

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1 + (\omega_c^2 + \omega^2)\,\tau^2}{[1 + (\omega_c^2 - \omega^2)\,\tau^2]^2 + 4\omega^2\tau^2}. \tag{18.58}$$

Pentru $\omega_c^2\tau^2 \gg 1$, relația (11.58) devine

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(\omega_c^2 + \omega^2)\,\tau^2}{[(\omega_c^2 - \omega^2)\,\tau^2]^2 + 4\omega^2\tau^2}. \tag{18.59}$$

Dacă ne referim la gama frecvențelor radiațiilor electromagnetice incidente avem următoarele trei cazuri:

a) frecvențe joase, $\omega \ll \omega_c$ și din (18.59) rezultă

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\omega_c^2\tau^2}; \tag{18.59, a}$$

b) frecvențe înalte, $\omega \gg \omega_c$

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\omega^2\tau^2}; \tag{18.59, b}$$

c) frecvența cîmpului electric alternativ (cîmpul radiației luminoase) este aproximativ egală sau chiar egală cu frecvența ciclotronică, ω_c

$$\alpha \approx \frac{\alpha_0}{2}, \tag{18.59, c}$$

de unde rezultă că fenomenul de absorbție a luminii în prezența unui cîmp magnetic continuu este un fenomen de rezonanță — rezonanța ciclotronică. Analogia este cu atît mai strînsă cu cît este îndeplinită mai bine condiția $\omega_c^2\tau^2 \gg 1$. Din (18.59, c) rezultă că energia absorbită de către purtătorii de sarcină liberi din semiconductor este jumătate din energia undei electromagnetice absorbite în absența cîmpului magnetic ($\vec{B} = 0$); cîmpul magnetic deviind traiectoriile electronice mărește rezistența electrică a probei. Dacă $\omega_c^2\tau^2 \gg 1$, rezultă că pe parcursul drumului liber mediu electronul efectuează mai multe rotații. Numărul rotațiilor efectuate este cu atît mai mare cu cît maximul curbei de rezonanță (de absorbție) este mai ascuțit. Pentru $\omega_c^2\tau^2 \ll 1$ electronul nu efectuează pe parcursul drumului liber mijlociu decît o fracțiune de rotație și vom avea

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}. \qquad (18.60)$$

În cazul frecvențelor înalte, $(\omega^2\tau^2 \gg 1)$: $\alpha = \frac{\alpha_0}{\omega^2\tau^2}$, iar la frecvențe joase $(\omega^2\tau^2 \ll 1)$ avem: $\alpha \approx \alpha_0$. Rezultă că în cazul cînd $\omega_c^2\tau^2 \ll 1$, nu apare fenomenul de rezonanță. În figura 18.9 sînt date curbele de variație a raportului α/α_0 în funcție de ω/ω_c, pentru: (1) $\omega_c\tau = 0{,}2$; (2) $\omega_c\tau = 1$ și (3) $\omega_c\tau = 2$.

Pentru a obține pe cale experimentală acest tip de rezonanță asupra probei semiconductoare se trimite o radiație cu o frecvență ω bine determinată și se aplică un cîmp magnetic continuu ($\vec{B}_0$) a cărui intensitate este variată pînă cînd curentul electric care străbate proba atinge intensitatea maximă. În acest caz:

$\omega_{rad} \simeq \omega_{ciclotron}\left(\omega_c = \frac{e}{m_c^*}B\right)$ și se ajunge la un număr maxim de purtători de sarcină liberi care se deplasează primind energie de la cîmpul electric al radiației incidente. Rezonanța ciclotronică se observă bine în semiconductori puri și la temperaturi coborîte. Din mărimea lui ω_c se poate determina direct masa efectivă ciclotronică m_c^* a purtătorilor de sarcină.

În fenomenul de rezonanță ciclotronică, datorită acțiunii cîmpului magnetic ($\vec{B}_0$) care imprimă purtătorilor o mișcare ciclotronică (elicoidală), energia purtătorilor de sarcină liberi devine cuantificată. Nivelurile de energie sînt nivelurile Landau distanțate prin

$$\hbar\omega_c = \frac{\hbar e}{m_c^*}B. \qquad (18.61)$$

De aici rezultă condiția de rezonanță, adică vor fi absorbiți acei fotoni a căror energie $\hbar\omega \simeq \hbar\omega_c$.

Masa efectivă ciclotronică m_c^* depinde și de geometria suprafețelor izoenergetice. Suprafața izoenergetică este locul geometric al tuturor punctelor, din spațiul vectorilor de undă $\bar{k}$, cărora le corespunde aceeași energie a purtătorilor de sarcină $\left(E_k = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2\right)$. Suprafețele izoenergetice pot fi închise, ca în figura 18.10, a, sau deschise, ca în figura 18.10, b.

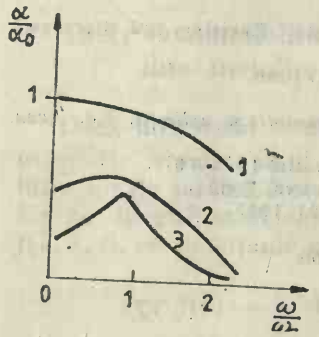


Fig. 18.9

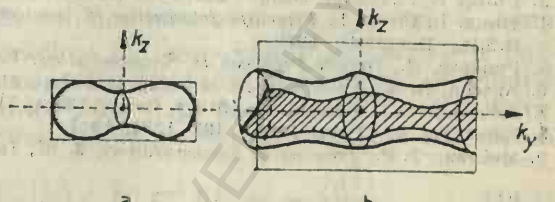


Fig. 18.10

Traiectoriile electronice impuse de mișcarea ciclotronică de pe suprafețele izoenergetice închise sînt traiectorii închise. Suprafețele izoenergetice deschise cuprind traiectorii electronice închise și deschise funcție de orientarea axei k_z — normală la planul secțiunii prin suprafața izoenergetică. Trecerea de la o suprafață izoenergetică de energie $E(k)$ la alta de energie $E(k) + \delta E$ este însoțită de o variație δS a ariei secțiunii acestor suprafețe în planul $k_z = \text{const}$. Masa efectivă ciclotronică m_c^* depinde de aceste variații

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial E}. \qquad (18.62)$$

Această relație se aplică bine în cazul secțiunilor suprafețelor extremale, suprafețe cu arie maximă. Dacă $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ și $m_c^* > 0$, purtătorul de sarcină fiind un electron; pentru $\frac{\partial S}{\partial E} < 0$ și $m_c^* < 0$, purtătorul de sarcină este un gol.

Între masa efectivă ciclotronică m^*_c și tensorul masei efective a electronului avem relația

$$\frac{1}{m_c^{*2}} = \frac{\cos^2 0}{m_t^{*2}} + \frac{\sin^2 0}{m_t^* m_l^*}, \qquad (18.63)$$

unde θ este unghiul dintre direcția cîmpului magnetic și cea a axei k_z, iar m_t^* și m_l^* sînt componentele transversale și longitudinale ale masei efective electronice.

BIBLIOGRAFIE

1. Kireev, P. S., *Fizica semiconductorilor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
2. Fabre, D, Romand, J., „Compt. Rend.", **242**, 893, 1956.
3. Philip, R., „Compt. Rend.", **247**, 1104, (2322), 1958.
4. Dima, I., Liceă, I., *Fenomene fotoelectrice în semiconductori și aplicații*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1980.
5. Pankove, J., *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, 1971.
6. Anselm, A. I., *Vvedenie v teoriu poluprovodnikov*, Moskva, 1962.
7. Johnson, E. J., Fan. H. Y., „Phys. Rev." **139** A, 1991, 1965.
8. Elliot, R. J., „Phys. Rev.," **108**, 1384, 1957.
9. McLean, T. P., *Progress in Semiconductors*, **5**, 87, 1960.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 19

PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI

19.1. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri cristaline metalice și semiconductoare

Dacă un cristal se află sub acțiunea unui cîmp electric $\vec{\mathcal{E}}$, cîmp magnetic $\vec{B}$ sau a unui gradient de temperatură ΔT, mișcarea purtătorilor de sarcină liberi capătă o componentă ordonată, distribuția lor pe diferitele stări cuantice fiind dată de o funcție de distribuție $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$, ce se supune ecuației cinetice sau de transport Boltzmann

$$\vec{v}\nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar}[\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}]\nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}) = -\frac{f_1(\vec{k})}{\tau(\vec{K})}, \qquad (19.1)$$

unde

$$f = f_0 + f(z, \vec{v}).$$

Pentru a calcula conductibilitatea electrică ca și cea termică trebuie să cunoaștem timpul de relaxare τ. Timpul de relaxare depinde de mecanismul de împrăștiere, fiecare mecanism ducînd la o anumită dependență a lui τ de $\vec{k}$. La materialele masive aceste mecanisme sînt: împrăștierea pe impurități ionizate sau neutre, împrăștierea pe fononi, defecte sau chiar pe granițele intercristaline în substanțele policristaline.

În cazul straturilor subțiri, pe lîngă mecanismele de împrăștiere caracteristice corpului solid masiv, trebuie să se țină seama de mecanismul suplimentar de împrăștiere a purtătorilor pe suprafețele stratului. Acest mecanism de împrăștiere intervine în cazul cînd grosimea d a stratului devine comparabilă cu lungimea l a drumului liber mediu al purtătorilor. Fenomenele legate de dimensiunile finite ale straturilor subțiri conduc la așa-numitul efect de dimensiune [1]. Din cauza grosimii finite a straturilor, componenta transversală a cvasiimpulsului $\vec{p}$ (deci și a vectorului $\vec{k}$) (fig. 19.1) se cuantifică [1]. Prin urmare, densitatea de stări a electronilor după energii se despică în nivele cvasidiscrete. Zona Brillouin pentru straturi subțiri (metalice sau semiconductoare) va consta dintr-o serie discretă de benzi de energie ale vectorului de undă $\vec{k}$ [2], fapt care necesită o tratare diferită, pînă la o anumită grosime critică a stratului d, a fenomenelor de transport și de împrăștiere a purtătorilor în straturi subțiri. Astfel,

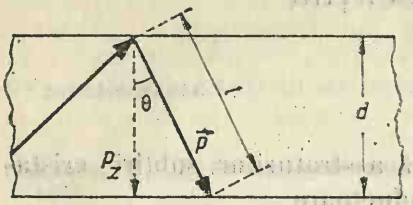


Fig. 19.1

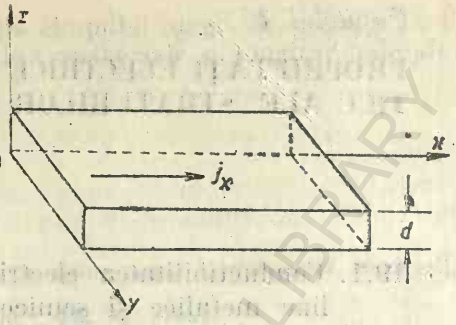


Fig. 19.2

pe lîngă timpul de relaxare τ_i, caracteristic fenomenelor de transport din interiorul stratului, trebuie să luăm în considerare și timpul de relaxare τ_s, al purtătorior care suferă împrăștieri pe suprafețele stratului; valoarea medie a timpului de relaxare va fi

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_s}. \tag{19.2}$$

Teoria efectului de dimensiune în straturi subțiri metalice a fost formulată de Fuchs și Sondheimer și extinsă la straturi semiconductoare de Schrieffer [3]. Să considerăm un strat metalic de grosime d, cu suprafețe plan paralele (fig. 19.2). Considerînd că stratul este omogen în planul xOy, în ecuația (19.1) avem $\nabla_r f = 0$, iar dacă se consideră că împrăștierea purtătorilor pe suprafețele stratului se face inelastic, atunci

$$f_0 = f_0(\vec{k}) \quad \text{și} \quad f_1 = f_1(z, \vec{v}).$$

În cazul în care $\vec{B} = 0$, iar cîmpul electric acționează în planul stratului, $\vec{\mathcal{E}}$ $(\mathcal{E}_x, 0, 0)$ ecuația (19.1) devine

$$v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} - \frac{e}{\hbar}\mathcal{E}\frac{\partial f_1}{\partial k_x} - \frac{e}{\hbar}\mathcal{E}\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = -\frac{f_1}{\tau}. \tag{19.3}$$

În ipoteza unor cîmpuri slabe termenul $\frac{e}{\hbar}\mathcal{E}\frac{\partial f_1}{\partial k_x} = 0$ și deci

$$v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau(k)} = \frac{e}{\hbar}\mathcal{E}\frac{\partial f_0}{\partial k_x} \tag{19.4}$$

sau

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar v_z}\frac{\partial f_0}{\partial k_x}.$$

sau încă

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{e\mathcal{E}}{m v_x} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}. \tag{19.5}$$

Soluția acestei ecuații este de forma [1]

$$f_1(z, \vec{v}) = \frac{e\tau\mathcal{E}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(\vec{v}) \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right)\right], \tag{19.6}$$

unde $F(\vec{v})$ este o funcție arbitrară de $\vec{v}$ ce se poate determina din condițiile la limită, la suprafețele stratului. Dacă $f_1(z, \vec{v})$ reprezintă numărul electronilor din unitatea de volum care au ordonata z, atunci pentru electronii cu $v_z > 0$ (ce se deplasează spre fața superioară a stratului) și respectiv $v_z < 0$ (ce se deplasează spre fața inferioară a stratului) avem

$$\begin{aligned} f_1^+(z, v) &= \frac{e\tau\mathcal{E}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right)\right], \\ f_1^-(z, v) &= \frac{e\tau\mathcal{E}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left(\frac{d - z}{\tau v_z}\right)\right], \end{aligned} \tag{19.7}$$

deoarece punînd condițiile la limită $F(v)$ se poate determina din

$$f_1(0, v) = 0, \text{ pentru } z = 0 \ (v_z > 0)$$

și

$$f_1(d, v) = 0, \text{ pentru } z = d \ (v_z < 0).$$

Densitatea de curent j_x se calculează din relația

$$j_x(z) = \frac{e}{4\pi^3} \int_{(\vec{v}_k)} v_x f_1 \, \mathrm{d}\tau_k \tag{19.8}$$

sau în spațiul vitezelor

$$j_x(z) = \frac{e}{4\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \int v_x f_1 \, \mathrm{d}v_x \, \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z. \tag{19.9}$$

În coordonate polare, în spațiul vitezelor, $v_z = v \cos \theta = \frac{v}{a}$, unde $a = \frac{1}{\cos \theta}$, relația (19.9) devine

$$j_x(z) = \frac{e}{4\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \iiint v \sin \theta \cos \varphi f_1 v^2 \sin \theta \, \mathrm{d}v \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{19.10}$$

sau

$$j_x(z) = \frac{e}{4\pi^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \int_0^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} v^3 f_1 \sin^2 0 \cos\varphi \, dv \, d0 \, d\varphi. \quad (19.11)$$

Ţinînd cont de expresiile lui f_1 (19.7) şi efectuînd integralele (19.11), Sondheimer găseşte pentru j_x o expresie de forma

$$j_x(z) = AB\frac{4\gamma d}{3}\left[\frac{1}{\gamma} - \frac{3}{8\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma^2}\int_{+1}^{\infty}\left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right)e^{-\gamma a}\, da\right], \quad (19.12)$$

unde

$$\gamma = \frac{d}{l},$$

$$A = -\frac{e}{4\pi^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \frac{\pi e \tau \mathcal{E}}{m}, \quad (19.13)$$

$$B = -\frac{4E_F^2}{m^2(2m E_F)^{1/2}},$$

E_F fiind nivelul de energie Fermi.

Curentul raportat la grosimea stratului va fi

$$j = \frac{j_x}{d} = AB\frac{4\gamma}{3\varphi(\gamma)}, \quad (19.14)$$

unde

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{8\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma^2}\int_{+1}^{\infty}\left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right)e^{-\gamma a}\, da. \quad (19.15)$$

Înlocuind în relaţia (19.14) pe A şi B cu expresiile (19.13), rezultă

$$j = \frac{e^2\mathcal{E}}{4\pi^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \frac{\tau\pi}{m}\frac{4\mathcal{E}_F^2}{m^2(2mE_F)^{1/2}}\frac{4\gamma}{3\varphi(\gamma)} = \frac{ne^2}{m}\tau\mathcal{E}\frac{\gamma}{\varphi(\gamma)} \quad (19.16)$$

sau

$$j = \sigma_0\frac{\gamma}{\varphi(\gamma)}\mathcal{E}, \quad (19.17)$$

unde $\sigma_0 = \frac{ne^2}{m}\tau$ este conductivitatea electrică în proba masivă ($z = \infty$). Relaţia (19.17) reprezintă legea lui Ohm pentru electro-

conducția în straturi subțiri cristaline. Cum

$$j = \sigma \mathcal{E},$$

rezultă

$$\sigma_0 \frac{\gamma}{\varphi(\gamma)} \mathcal{E} = \sigma \mathcal{E}$$

și deci

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\gamma}{\varphi(\gamma)}, \tag{19.18}$$

σ fiind conductivitatea electrică a stratului subțire ($z \leqslant d$).

Expresia funcției $\varphi(\gamma)$ poate fi mult simplificată dacă se iau în considerare două cazuri limită.

Pentru $\gamma \ll 1$, adică pentru straturi foarte subțiri,

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} \simeq -\frac{3}{4} \ln \gamma$$

și deci relația (19.18) devine

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4}\left[\ln \frac{1}{\gamma} + 0{,}423\right]. \tag{19.19}$$

Dacă $\gamma \gg 1 (d \gg l)$, cazul staturilor groase,

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma}\left(1 - \frac{3}{8\gamma}\right) \approx \gamma\left(1 + \frac{3}{8\gamma}\right).$$

În acest caz (19.18) capătă forma

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8\gamma}, \tag{19.20}$$

relație cunoscută și sub numele de formula Nordheim sau formula Planck-Weale.

Aceste relații sînt valabile în ipoteza că împrăștierea electronilor pe suprafețele stratului este inelastică. În realitate însă, și îndeosebi în cazul unui strat semiconductor, o parte din purtătorii de sarcină sînt reflectați spre interior de la suprafața stratului, datorită sarcinii superficiale. Procesele de împrăștiere elastică ar predomina îndeosebi la temperaturi joase, în timp ce la temperaturi mai ridicate ar predomina procesele de împrăștiere inelastică pe fononii și impuritățile superficiale. Dacă se notează probabilitatea de reflexie cu p, iar probabilitatea de împrăștiere inelastică cu $1 - p$, pentru cele două

valori ale lui f_1 din (19.7), se obține

$$f_1^+(z, v) = \frac{e\tau\mathcal{E}}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 - \frac{1-p}{1-p\exp\left(-\frac{d}{\tau v_z}\right)}\cdot\exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right)\right],$$

$$v_z > 0, \tag{19.21}$$

$$f_1^-(z, v) = \frac{e\tau\mathcal{E}}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 - \frac{1-p}{1-p\exp\left(-\frac{d}{\tau v_z}\right)}\cdot\exp\left(\frac{d-z}{\tau v_z}\right)\right],$$

$$v_z < 0.$$

Relațiile (19.19) și (19.20) devin

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4}\frac{1+p}{1-p}\gamma\left[\ln\frac{1}{\gamma} + 0{,}423\right] = \frac{\rho_0}{\rho},\ \gamma \ll 1,\ p \ll 1, \tag{19.22}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3(1-p)}{8\gamma},\ \gamma \gg 1. \tag{19.23}$$

Se observă că pentru $p = 0$ se obțin relațiile (19.19) și (19.20) corespunzătoare împrăștierii inelastice. În figura 19.3 se dă variația rezistivității relative ρ/ρ_0 funcție de grosimea stratului (γ).

Relațiile (19.22) și (19.23) s-au obținut în ipoteza că p este același pentru ambele suprafețe ale stratului. Considerînd că împrăștierea elastică nu se face cu aceeași probabilitate pe cele două suprafețe ale stratului, pentru raportul $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ se pot obține niște expresii mai generale. Dacă p și q sînt probabilitățile de reflexie pe cele două suprafețe, atunci se obține

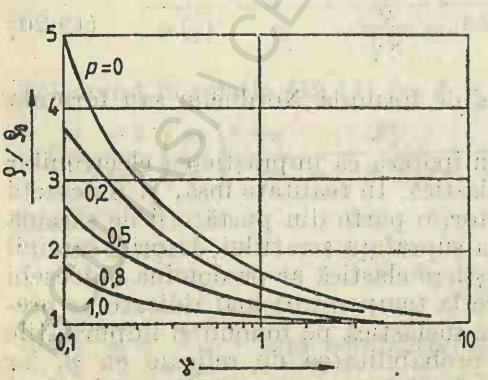


Fig. 19.3

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4}\frac{(1+p)(1+q)}{1-pq}\cdot$$

$$\cdot\gamma\left[\ln\frac{1}{\gamma} + 0{,}423\right],\ \gamma \ll 1, \tag{19.24}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8\gamma}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right),$$

$$\gamma \ll 1. \tag{19.25}$$

Comparînd aceste relații cu (19.22) și (19.23) se con-

stată că acestea coincid dacă se introduce o probabilitate efectivă p_{ef} dată de

$$p_{ef} = \frac{p+q}{2} - \frac{\left(\frac{p-q}{2}\right)^2}{1+\frac{p+q}{2}}, \quad \gamma \ll 1 \tag{19.26}$$

și

$$p_{ef} = \frac{p+q}{2}, \quad \gamma \ll 1. \tag{19.27}$$

Dacă pentru rezolvarea ecuației lui Boltzmann, (19.1), se introduc condiții la limită, astfel încît să exprime faptul că toți purtătorii care cad pe suprafață sub un unghi față de normala la strat mai mic decît θ (fig. 19.1), suferă împrăștiere inelastică, iar în caz contrar, suferă împrăștiere elastică (reflexie), pentru conductivitatea electrică a straturilor se obțin relațiile [1]

$$\sigma = e n_i \mu_i \left[\frac{3}{2}\left(1 - \frac{\cos^2\theta}{3}\right)\cos\theta\right], \quad \gamma \ll 1, \tag{19.28}$$

$$\sigma = e n_i \mu_i \left(1 - \frac{3}{8}\gamma \sin^2\theta\right), \quad \gamma \gg 1, \tag{19.29}$$

unde μ_i este mobilitatea de volum a purtătorilor.

Mobilitatea medie a electronilor în strat este dată de

$$\mu_{st} = e\frac{\bar{\tau}}{m^*}, \tag{19.30}$$

unde $\bar{\tau}$ este timpul de relaxare al purtătorilor în strat, conform relației (19.2). Timpul de relaxare τ_s, al purtătorilor care suferă împrăștieri pe suprafețele stratului este egal cu

$$\tau_s = \frac{d}{v_z} = \frac{d}{l}\tau_i = \gamma\,\tau_i. \tag{19.31}$$

Din (19.2) se obține pentru $\bar{\tau}$ relația

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_i}{1+\frac{1}{\gamma}}. \tag{19.32}$$

Înlocuind expresia lui $\bar{\tau}$ în (19.28), pentru mobilitatea purtătorilor în strat se obține

$$\mu_{st} = \frac{e\,\tau_i}{m^*} \cdot \frac{1}{1+\frac{1}{\gamma}} = \frac{\mu_i}{1+\frac{1}{\gamma}}. \tag{19.33}$$

Din (19.33) se vede că mobilitatea μ_{st} tinde la μ_i pentru $\gamma \gg 1$. Dacă se consideră că, împrăștierea purtătorilor pe suprafețele stratului este inelastică și se face cu aceeași probabilitate p pe ambele suprafețe ale stratului atunci τ_s trece în

$$\tau_s' = \frac{d}{1-p} \cdot \frac{1}{v_z} = \frac{\gamma}{1-p}\,\tau_i. \tag{19.34}$$

În acest caz, μ_{st} devine

$$\mu_{st} = \frac{\mu_i}{1+\frac{1-p}{\gamma}}. \tag{19.35}$$

Schrieffer [3] a extins teoria efectului de dimensiune și la straturi subțiri semiconductoare, ținînd cont de faptul că, spre deosebire de metale, la suprafața straturilor semiconductoare apare o barieră de potențial datorită acumulărilor de sarcină spațială superficială.

Conductivitatea electrică a straturilor semiconductoare se exprimă prin relații similare cu cele de la metale [1, 3, 4].

O clasă aparte de straturi subțiri semiconductoare o constituie straturile subțiri ale compușilor organici : naftalen, antracen, compuși aromatici, policiclici, compuși aromatici cu azot în moleculă, un mare număr de coloranți, ftalocianine, polimeri, biopolimeri ș.a. Cercetările privind proprietățile semiconductoare ale straturilor subțiri organice s-au intensificat mult în ultima vreme, scopul principal fiind stabilirea unei corelații între structura chimică a compușilor și caracteristicile lor semiconductoare [5]. Pentru explicarea mecanismului de conducție în straturi subțiri organice semiconductoare s-au propus, pe lîngă mecanismul zonal, încă două tipuri principale de mecanisme de deplasare a electronilor : mecanismul de activare sau conducție prin salturi (hopping) și mecanismul de tip tunel.

19.2. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri dielectrice și necristaline (amorfe)

Datorită faptului că zona interzisă a dielectricilor este mare, zona de valență complet ocupată, iar zona de conducție complet goală, conductibilitatea electrică a acestora este aproape imposibilă

excepțind eventuala conductibilitate ionică și aceasta la temperaturi ridicate. Pentru a asigura conductibilitatea electrică a straturilor dielectrice, în acestea se pot introduce purtători suplimentari, ulterior activați, prin doparea straturilor cu elemente străine. Aceasta nu reflectă însă proprietățile intrinseci ale stratului subțire. De aceea, de obicei, conductibilitatea electrică se asigură prin injectarea de purtători în stratul dielectric prin contacte. Pentru aceasta stratul se plasează între doi electrozi metalici alcătuind un sistem metal-dielectric (oxid)-metal (MOM : Al—Al_2O_3—Al, Al—GeO_2—Al, Ta—Ta_2O_5—Metal, Zn—ZnO_2—Au etc). Transportul purtătorilor prin straturile dielectrice plasate între doi electrozi metalici se asigură prin mai multe tipuri de mecanisme : prin efect tunel, emisie termoelectronică (de tip Schottky), prin salturi (hopping) între centre de captură (capcane) [1]. În funcție de condițiile experimentale (natura dielectricului, natura contactului metal-dielectric, geometria probei, temperatură etc.) în cîmpuri electrice mari se pot observa următoarele efecte : efect Poole-Frenkel, curenți limitați de sarcină spațială, efecte de electroni fierbinți.

Considerațiile cu privire la conductibilitatea electrică a straturilor dielectrice sînt valabile și pentru straturile amorfe (dielectrice, semiconductoare).

Ordinea la distanță lipsește cu desăvîrșire în amorfi, în majoritatea cazurilor însă există o regularitate a așezării atomilor învecinați, așa-numita ordine în apropiere [6]. Datorită lipsei simetriei de translație, în materialele necristaline, teoria benzilor de energie nu se poate aplica. Clasificarea stărilor electronice cu ajutorul vectorului de undă $\vec{k}$ nu mai are sens deoarece din cauza lipsei simetriei de translație $\frac{\Delta K}{K} \sim 1$. Energia stării unielectronice rămîne însă un număr cuantic adecvat pentru densitatea de stări $N(E)\mathrm{d}E$ și pentru caracterul extins sau localizat al stărilor electronice [7].

În ceea ce privește banda de conducție și valență a nivelurilor de energie permise purtătorilor de sarcină se păstrează la amorfi ca și la dielectrici. Marginile benzilor însă sînt influențate de lipsa ordinii la distanță, stările din acest domeniu fiind localizate și formînd în general cozi de stări care pătrund în banda interzisă [7]. În figura 19.4 sînt reprezentate cozile stărilor localizate pentru un solid dezordonat [8]; $g(E)$ este densitatea stărilor de energie. Dacă se ia reprezentarea funcție de $E^{1/2}$ cozile stărilor localizate sînt reprezentate prin linie întreruptă. Regiunile hașurate reprezintă stări localizate. Deci la amorfi, putem vorbi de o „pseudo-bandă" interzisă. Mott [7] a introdus pentru amorfi noțiunea de „bandă (gap) de mobilitate", presupunînd că la anumite valori ale energiei E_c — marginea inferioară a benzii de conducție și E_v — marginea

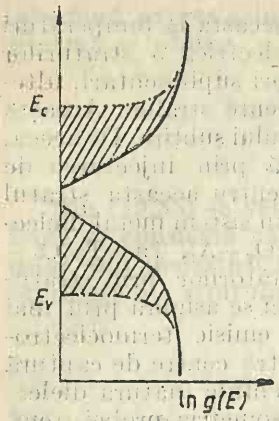


Fig. 19.4

superioară a benzii de valență, mobilitatea și nu densitatea de stări scade cu cîteva ordine de mărime. Stările din domeniul $E_v < E < E_c$, sînt localizate. Pentru $E > E_c$ și $E < E_v$ se presupune că electronul este cvasiliber, dar avînd un drum liber mediu foarte scurt, de ordinul distanțelor interatomice. O condiție a teoriei electronilor liberi este însă aceea ca drumul liber mediu l să fie mai mare decît spațiile interatomice, de unde condiția pentru mobilitate

$$\mu = \frac{e\,\bar{\tau}}{m^*} = \frac{e}{m^*}\,\frac{l}{v_t},$$

unde $v_t = \left[\frac{K_B T}{m^*}\right]^{1/2}$ este viteza termică a purtătorilor de masă efectivă m^*. Deci

$$\mu > \frac{e\,a}{[m^* K_B B]^{1/2}},$$

cu a distanța interatomică. Considerînd $m^* = m_0$, masa electronilor liberi, $T = 300$ K și $a = 0{,}25$ nm, rezultă $\mu > 10$ cm²/V.s. Determinări experimentale făcute pentru straturi amorfe arată că mobilitatea purtătorilor pe stările extinse este foarte joasă, chiar 0,5 cm²/V.s. Aceasta ne conduce la ideea mecanismului de conducție prin salturi (hopping), în special la cîmpuri joase [9].

Ne vom ocupa în continuare de teoria conductibilității și mobilității pe nivelurile localizate în materiale amorfe și puternic dezordonate.

Conductibilitatea electrică implică un transport net de purtători de sarcină în materialul amorf, chiar la cîmpuri electrice externe joase. Modelul lui Mott de conducție prin hopping (tunelare activată termic) în amorfi presupune o densitate mare de stări localizate, distribuite întîmplător în spațiu. Fiecare stare este caracterizată de o energie și un vector de poziție. În prezența unui cîmp electric exterior $\vec{\mathcal{E}}$, probabilitatea de tranziție p_{ij} dintr-o stare i, caracterizată de energia E_i, într-o stare j, de energie E_j, este dată de [10]

$$p_{ij} = \exp\left[-\frac{\Delta E_{ij}}{K_B T} - 2\alpha R_{ij}\right], \qquad (19.36)$$

unde

$$\Delta E_{ij} = E_j - E_i = \Delta E^0_{ij} + e\,\mathcal{E}\,R_{ij},$$

ΔE^0_{ij}, fiind diferența de energie dintre cele două stări în absența cîmpului electric $\vec{\mathcal{E}}$; $\vec{R}_{ij}$ este distanța dintre cele două stări, iar α este o constantă de eliberare din stările localizate și este funcție de înălțimea barierei de potențial. În limitele unui cîmp slab,

$$e\,\mathcal{E}\,R_{ij} \ll K_B T \tag{19.37}$$

și obținem pentru probabilitatea totală de tranziție în direcția cîmpului expresia

$$P_{ij} = \frac{2\,e\,\mathcal{E}\,R_{ij}}{K_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{K_B T} - 2\alpha R_{ij}\right). \tag{19.38}$$

Mobilitatea prin „hopping" se definește cu ajutorul vitezei de drift

$$v = \mu\,\mathcal{E} = \omega_a < R_{ij} P_{ij} >_F, \tag{19.39}$$

unde ω_a se definește ca o frecvență hopping, iar $\langle R_{ij} P_{ij} \rangle_F$ reprezintă o mediere peste stările apropiate nivelului Fermi. Presupunînd că medierea are loc după toate direcțiile, produsul $\mathcal{E}\,R_{ij}$ tinde la $\frac{1}{2}$ și pentru mobilitatea μ se găsește

$$\mu = \frac{e}{K_B T}\,\omega_a \left\langle R^2_{ij} \exp\left(-\frac{\Delta E^0_{ij}}{K_B T} - 2\alpha R_{ij}\right)\right\rangle_F. \tag{19.40}$$

Mott presupune că valoarea mediei din ecuația (19.40) este preponderent determinată de tranzițiile simple (donor-donor, capcană-capcană). Aceasta conduce la o mobilitate efectivă medie, pentru stări localizate în vecinătatea nivelului Fermi, de forma

$$\mu = \left(\frac{e}{K_B T}\right)^2 R^2\,\omega_a \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right), \tag{19.41}$$

unde A este o constantă dată de

$$A = 2{,}74\left[\frac{\alpha^3}{\pi\,K_B G\,(E_F)}\right]^{1/4}, \tag{19.42}$$

$G(E_F)$ fiind densitatea de stări localizate în vecinătatea nivelului Fermi, pe interval de energie unitate; R este valoarea medie a lui R_{ij} la nivelul Fermi. Prin

$$K_B T\,G(E_F) = n \tag{19.43}$$

se definește o densitate efectivă a purtătorilor localizați astfel incît se poate exprima conductivitatea electrică printr-o expresie fami-

liară

$$\sigma = e\, n\, \mu. \tag{19.44}$$

Ținînd cont de expresia (19.41), conductivitatea devine

$$\sigma = e^2 R^2 \ \omega_a\, G(E_F) \ \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) \tag{19.45,a}$$

sau

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right). \tag{19.45,b}$$

Aceasta este legea $T^{-1/4}$ a lui Mott pentru conductivitatea solidelor amorfe [10]. Pentru Ge și Si amorf această lege este verificată pe un domeniu foarte larg de temperaturi (50—300 K).

Dependența lui $\sigma(T)$ de tip Mott presupune: coadă liniară de stări localizate distribuite întîmplător, o distribuție maxwelliană, tunelare fără activare termică la primii vecini.

În literatură s-au obținut și alte dependențe experimentale pentru σ, de la $T^{-1/4}$ la $T^{-1/7}$[11]. Aceste dependențe rezultă dacă coada de stări localizate nu este pur liniară. Le Comber ș.a. [12] a reușit să traseze o diagramă a densității de stări energetice pentru Si amorf, corelînd rezultatele măsurătorilor de mobilitate cu cele de conductivitate în cîmp electric (fig. 19.5): regiunile hașurate reprezintă stări localizate. Un model similar al distribuției stărilor localizate a fost propus pentru Ge amorf [11].

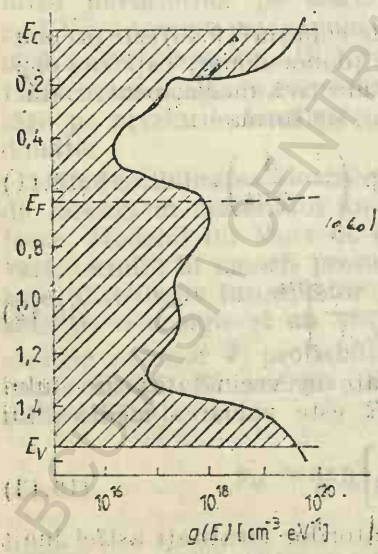


Fig. 19.5

La temperaturi suficient de înalte și cîmpuri electrice joase electronii din banda de valență sînt excitați termic în banda de conducție. Conducția are loc pe stări extinse și nivelul Fermi este aproximativ la mijlocul benzii de mobilitate. Conductivitatea depinde exponențial de T — legea Poole din cazul conducției în cîmpuri electrice mari. Energia de activare este constantă ca o consecință directă a existenței benzii de mobilitate și a dependenței slabe a densității de stări de energie.

La temperaturi foarte joase va predomina transportul electronilor prin tunelare activată termic pe cozile de stări localizate. În acest domeniu de tempe-

ratură conducția poate avea o energie de activare dependentă de temperatură [7].

În cîmpuri electrice mari în straturile subțiri amorfe apar o serie de fenomene care nu sînt prezente în cazul cîmpurilor joase: probabilitatea de tranziție din stările localizate va fi puternic modificată; energia medie a purtătorilor din stările locale poate fi mult mărită implicînd o creștere a temperaturii efective la stările locale; se pot injecta purtători în exces pe niveluri în care nu sînt în echilibru, de la contactele electrice ale stratului sau printr-un proces de avalanșă ca în materialele cristaline. Avînd în vedere cele de mai sus, în straturile amorfe supuse la cîmpuri electrice mari pot apărea următoarele efecte: efect Schottky, efect tunel, efect Poole-Frenkel, curenți limitați de sarcină spațială. Majoritatea acestor efecte presupune existența unor contacte metalice de la care se injectează purtători suplimentari în strat.

Prin efect Poole-Frenkel are loc o ionizare termică în prezența cîmpului electric care coboară bariera coulombiană a impurității. În figura 19.6 este reprezentat potențialul coulombian al unui centru donor: a) în absența cîmpului exterior; b) în prezența cîmpului exterior; E_a — energia de activare necesară emisiei în zona de conducție. Densitatea de curent are expresia

$$j = \sigma_0 \mathcal{E} \exp\left(\frac{e\beta \mathcal{E}^{1/2}}{K_B T}\right), \qquad (19.46)$$

unde σ_0 este conductivitatea în cîmpuri slabe, $\beta = \left(\frac{e}{\pi\varepsilon}\right)^{1/2}$ este constanta Poole-Frenkel. Efectul Poole-Frenkel este predominant în conducția la straturi amorfe cu mobilitate joasă și cu o energie de activare relativ mare a purtătorilor. El a fost pus în evidență în straturi subțiri amorfe de SiC, Ge, C, BN, iar dintre dielectrici la SiO, TiO, BeO.

Toate aproximațiile teoretice pentru studiul conductibilității electrice în solidele amorfe presupun un model omogen conform căruia lipsește ordinea la distanță însă materialul este „uniform dezordonat" în întreg volumul. Aceasta nu poate fi întru totul adevărat în realitate;

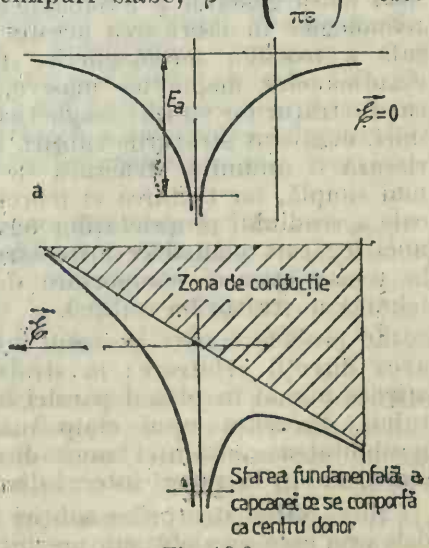


Fig. 19.6

astfel, pot exista în materialele amorfe regiuni cu densități diferite sau fluctuații în compoziție în cazul aliajelor amorfe.

În ultimii ani s-a dezvoltat o teorie referitoare la rezistivitatea (ρ) și coeficientul de temperatură al rezistivității (CTR) în aliaje amorfe. Această teorie este strîns legată de aceea de a găsi un model structural adecvat aliajelor amorfe atît în stare masivă cît și sub formă de straturi subțiri.

Modelul teoretic pentru explicarea lui ρ și CTR are la bază teoria lichid-metal modificată, teoria lui Ziman [13]. Acest model presupune că un aliaj amorf binar (Fe—B, Ni—P, Fe—P, Co—P, Pd-Si) ar fi format dintr-o îmbinare compactă dintre două tipuri de sfere dure, ținînd cont de: afinitatea chimică metal-metaloid (un atom de metal preferă să aibă drept vecini atomi de metaloid), compactitate maximă.

Proprietățile electrice ale substanțelor amorfe rămîne încă un domeniu de studiu deschis, ce se completează cu noi date pe măsura studiului a noi substanțe amorfe și a corelării proprietăților electrice cu cele de structură.

19.3. Proprietăți magnetice ale straturilor subțiri

Cercetările experimentale asupra proprietăților și structurii interne ale straturilor subțiri magnetice au permis elaborarea de noi teorii ale fenomenelor magnetice și au dat posibilitatea închegării unei teorii generale a feromagnetismului și a trecerii la noi metode tehnologice în fabricarea acestor materiale. Verificarea experimentală a teoriilor feromagnetice prezintă unele dificultăți în cazul eșantioanelor magnetice masive, dificultăți ce se pot estompa în cazul straturilor subțiri magnetice. Lucrînd cu probe de dimensiuni mici, cum sînt straturile subțiri, numărul parametrilor care caracterizează o anumită structură de domenii scade, structura devine mai simplă, iar tratarea ei teoretică devine mai riguroasă. Această cale a studiului proprietăților feromagnetice face posibilă deducerea unei legături plauzibile între structura de domenii și comportarea la remagnetizare, comportare de care se leagă aplicabilitatea în tehnică a straturilor subțiri.

În probele masive vectorul intensitate de magnetizare $\bar{M}$ poate avea direcții arbitrare; în straturile subțiri vectorul $\bar{M}$ se poate orienta numai în planul paralel la suprafața stratului (planul stratului). Prezența unui cîmp magnetic extern static, introduce și posibilitatea existenței unei direcții de magnetizare înclinată a eșantionului, la valori intermediare ale cîmpului extern.

Majoritatea straturilor subțiri feromagnetice, indiferent de metodele prin care s-au obținut, prezintă o anizotropie uniaxială în planul

stratului (anizotropia formei). Pe lîngă anizotropia magnetocristalină, specifică stării masive (monocristalelor), la straturile subțiri feromagnetice se întîlnește o anizotropie magnetică indusă. În straturile feromagnetice policristaline anizotropia magnetică indusă poate fi produsă de către magnetizația M, incidența oblică de depunere, tensiunile elastice ș.a. [14]. Straturile subțiri feromagnetice monocristaline, lipsite de tensiuni de diferite naturi, prezintă anizotropie magnetică cristalină ca și materialul masiv corespunzător. În funcție de modul în care predomină anumite componente ale cîmpului de anizotropie, putem întîlni și straturi cu anizotopie structurală uniaxială, perpendiculară pe planul ei. Stabilitatea direcției magnetizării în planul stratului este asigurată în acest caz de prezența unei axe de ușoară magnetizare în planul stratului, alături de axa ușoară perpendiculară [15].

Straturile subțiri ale aliajelor amorfe ale pămînturilor rare cu metale de tranziție $3d$, în anumite condiții de preparare, prezintă o anizotropie cu axa de ușoară magnetizare perpendiculară la planul stratului. Anizotropia perpendiculară depinde de mai mulți parametri ai procesului de preparare. Pe de altă parte contaminarea cu oxigen, în timpul depunerii stratului, induce o anizotropie perpendiculară în straturi subțiri amorfe de Gd-Co [16]. S-a pus în evidență o modificare a direcției magnetizării, de la „în plan" la perpendiculară pe acesta în timpul recoacerii [17]. Aceasta a fost explicată prin anizotropia indusă prin recoacere presupunînd o ordonare anizotropă a momentelor subrețelei cobaltului, necompensate, ca urmare a oxidării preferențiale a gadoliniului. Contaminarea cu oxigen scade anizotropia perpendiculară în straturi subțiri de Gd—Fe, GdCo [18]. Efectele posibile ar fi: ordonarea perechilor de atomi; anizotropia indusă de tensiuni ca urmare a contracției substratului; efectul magnetostatic al microstructurilor anizotrope și interacțiunilor anizotrope.

Ca și în cazul eșantioanelor masive, straturile subțiri feromagnetice prezintă structură de domenii. Spre deosebire de probele masive, la straturi subțiri feromagnetice structura de domenii este mult diversificată. Structura de domenii la straturi subțiri feromagnetice a fost tratată teoretic, pornind de la date experimentale, de Kittel [19] și de Málek și Kambersky [20].

La straturile subțiri feromagnetice cu anizotropie perpendiculară (MnBi, de exemplu) putem întîlni, funcție de grosimea straturilor, patru tipuri de structuri: o structură cu mai multe domenii cu magnetizare normală la suprafața stratului, cu domenii de închidere pentru transportul fluxului de la un domeniu la altul (fig. 19.7.a); o structură fără domenii de închidere, constînd din regiuni paralele, magnetizate perpendicular alternativ în sus și în jos (fig. 19.7.b);

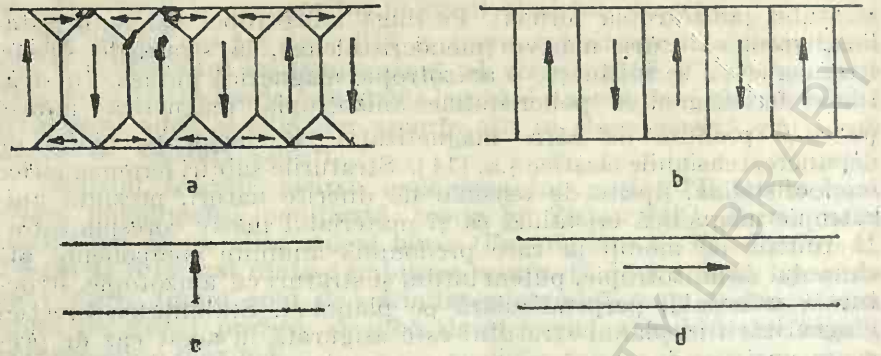


Fig. 19.7

monodomeniu magnetizat perpendicular (fig. 19.7.c) sau paralel (fig. 19.7.d) la strat. În absența cîmpului magnetic exterior $\vec{H}$, dacă stratul prezintă o axă ușoară perpendiculară, caracterizată de densitatea de energie $K_\perp$, atunci mărimea fundamentală care determină direcția de magnetizare a unui monodomeniu este raportul [33]:

$$Q = \frac{K_\perp}{(1/2)\,\mu_0(N_\perp - N_{//})M^2}, \tag{19.47}$$

unde $N_\perp$ și $N_{//}$ sînt componentele nenule ale tensorului de demagnetizare N. Dacă $Q < 1$, magnetizarea stă în planul stratului (anizotropia de formă domină anizotropia uniaxială perpendiculară), în timp ce pentru $Q > 1$, magnetizarea este perpendiculară pe planul stratului. Apariția structurii de monodomeniu este condiționată, în afară de constantele de material, și de parametrul grosimea stratului; numai sub o anumită grosime critică se poate ca stratul să rămînă magnetizat uniform-monodomeniu.

Datorită anizotropiei de formă, straturile subțiri feromagnetice sînt magnetizate în majoritatea cazurilor în planul stratului. În acest caz sînt posibile următoarele tipuri de structuri de domenii, în afara celor prezentate în figura 19.7: o structură lamelară cu mai multe domenii cu magnetizarea paralelă la suprafața stratului (fig. 19.8,a); o structură lamelară cu domenii de închidere pentru transportul fluxului de la un domeniu la altul (fig. 19.8.b).

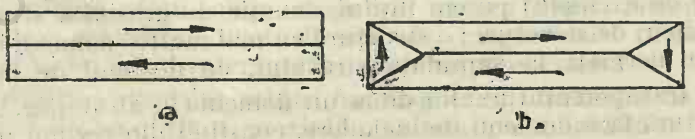


Fig. 19.8

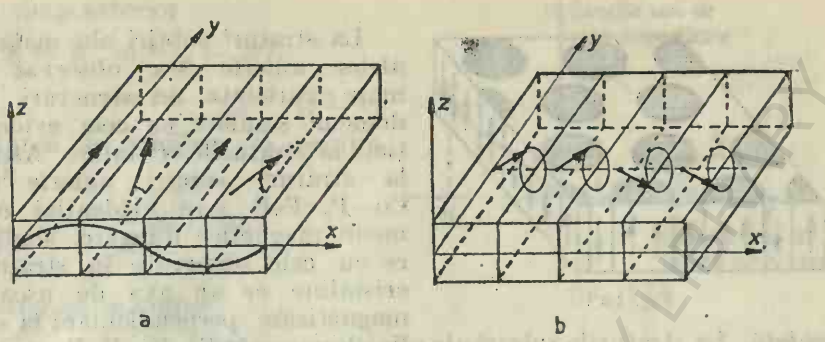


Fig. 19.9

Kaczer ș.a. [41] a arătat că din punct de vedere energetic, trecerea de la structura de domenii la cea de monodomeniu este mai avantajos să se facă prin intermediul unei structuri de tranziție (Fig. 19.9 a, b), care ar fi caracterizată de o variație periodică a magnetizării, cu o amplitudine unghiulară mai mică de $\pi/2$. O astfel de structură de tranziție a fost observată experimental și a fost denumită structură de domenii dungate (stripe domains). Domenii dungate au fost observate la straturi de Ni—Fe bogate în Ni (>81%) și care prezintă magnetostricțiune negativă, la stra uri subțiri de Fe, Co, Ni [15], Ni—S [22], la grosimi dependente de caracteristicile de material ale straturilor respective. Domeniile dungate nu sînt domenii plan paralele (lamelare) propriu-zise, ele desemnează o variație continuă, cvasiperiodică, a direcției magnetizării cu poziția, variație care este un rezultat specific al efectului grosimii stratului subțire chiar atunci cînd cîmpul de anizotropie este uniform. Un rol hotărîtor în obținerea unor astfel de straturi îl au și condițiile de depunere a stratului (incidență oblică a fluxului de material depus) astfel încît putem distinge: o structură de domenii dungate longitudinale (fig. 19.9 a), în care magnetizarea deviază de la planul stratului, alternativ în sus și în jos, cu o amplitudine $< \pi/2$, astfel că proiecția ei în planul stratului are peste tot aceeași direcție; o structură de domenii dungate transversale, în care vectorul magnetizare se rotește de-a lungul direcției sale medii pe o suprafață conică de deschidere constantă (fig. 19.9 b), astfel că domeniile dungate sînt perpendiculare pe axa de magnetizare ușoară în planul stratului.

În straturile subțiri magnetice cu anizotropie orientată perpendicular la planul stratului și $Q > 1$ pot apare domenii cilindrice (bule) (fig. 19.10). Astfel de domenii se pot obține în straturi subțiri cristaline ale granaților, ortoferitelor și feritelor hexagonale [23].

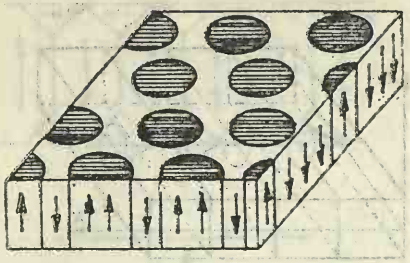


Fig. 19.10

La straturi subțiri ale materialelor amorfe s-a observat o mare varietate de structuri de domenii similare cu cele evidențiate la straturile cristaline. Astfel la straturi subțiri amorfe de Co—P, FeB s-au evidențiat domenii magnetice dungate, similare cu cele observate în straturi cristaline ce au axa de ușoară magnetizare perpendiculară la suprafață. La straturile subțiri ale aliajelor amorfe $Fe_{41}Ni_{40}P_{14}B_6$ structura de domenii este compusă din lamele ondulate largi și insule cu domenii lamelare înguste. Domenii cilindrice (bule) s-au evidențiat în straturi subțiri amorfe ale pămînturilor rare cu elemente de tranziție 3d (Co sau Fe).

Un fenomen deosebit de important care are loc la straturi subțiri feromagnetice, cu consecințe pentru aplicațiile practice ale straturilor, este fenomenul de remagnetizare. Prin remagnetizare se înțelege fenomenul în care vectorul magnetizare la saturație, sau foarte aproape de saturație, al eșantionului, fiind inițial orientat după o direcție și un sens cunoscut, își schimbă numai sensul, devenind antiparalel față de starea inițială. Un ciclu de remagnetizare cuprinde două modificări consecutive de acest gen. În tehnică, cîmpurile care duc la remagnetizare se numesc cîmpuri de comutare, iar procesele de remagnetizare se numesc comutări. Timpul necesar acestui proces se numește timp de remagnetizare (comutare) și este de ordinul nanosecundelor. În straturi subțiri cu anizotropie uniaxială remagnetizarea se poate realiza prin trei mecanisme : mișcarea peretelui de domeniu, rotații incoerente și respectiv rotații coerente. Studiile efectuate cu privire la mobilitatea pereților evidențiază că la aproape toate straturile subțiri inversarea magnetizării se face prin mișcarea peretelui în cazul cînd cîmpul extern este puțin mai mare decît cîmpul coercitiv. Teoriile proceselor de remagnetizare pleacă de la structura de domenii, punîndu-se unele condiții [14, 15]. Pentru straturi subțiri monodomenice teoria proceselor de remagnetizare a fost dată de Stoner și Wohlfarth [24]. Această teorie consideră stratul format din particule mici, monodomenice, care nu interacționează și magnetizarea stratului este omogenă.

Considerăm un strat feromagnetic în care anizotropia uniaxială este îndreptată după axa x, y fiind direcția axei de grea magnetizare, iar vectorul magnetizare $\bar{M}$ și cîmpul exterior $\bar{H}$ fac cu axa x unghiul φ_0 și respectiv α (fig. 19.11). Energia totală a stratului este formată din energia anizotropiei induse și cea magnetostatică

în cîmp exterior

$$E = K_u \sin^2 \varphi_0 - MH \cdot \cos(\alpha - \varphi_0). \quad (19.48)$$

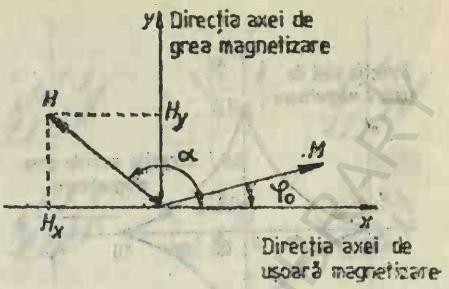


Fig. 19.11

Starea de echilibru va rezulta din

$$\frac{dE}{d\varphi_0} = 0,$$

astfel că se obține

$$2h \sin(\alpha - \varphi_0) - \sin 2\varphi_0 = 0, \quad (19.49)$$

unde $h = \frac{H}{H_k} = \frac{HM}{2K_u}$; H_k este cîmpul de anizotropie, iar K_u constanta anizotropiei uniaxiale.

Inversarea magnetizării, adică remagnetizarea prin rotație, va avea loc într-o stare nestabilă, care se deduce din

$$\frac{d^2E}{d\varphi_0^2} = 0,$$

de unde rezultă

$$h \cos(\alpha - \varphi_0) + \cos 2\varphi_0 = 0. \quad (19.50)$$

Înlocuind cu $h_x = h \cos \alpha$ și $h_y = h \sin \alpha$, din (19.49) și (19.50) rezultă

$$h_x = -\cos^3 \varphi_0,$$

$$h_y = \sin^3 \varphi_0$$

și prin sumare,

$$h^{2/3} + h_y^{2/3} = 1, \quad (19.51)$$

unde h_x reprezintă valoarea limită a cîmpului care trebuie aplicat în lungul axei de ușoară magnetizare (x) pentru a inversa magnetizarea. Mărimea lui h_x depinde de mărimea cîmpului exterior, dar și de intensitatea de magnetizare, fiind invers proporțională cu constanta de anizotropie K_u. Expresia (19.51) reprezintă ecuația unei astroide, o hiperbolă ciclică cu patru vîrfuri (fig. 19.12, a). Cu ajutorul astroidei se pot stabili valorile cîmpurilor (h_x, h_y) pentru care vor avea loc rotațiile coerente sau, în situația contrară, necoerente. Rotațiile coerente vor avea loc la cîmpuri de remagnetizare ale căror valori se găsesc în exteriorul astroidei, ele fiind egale cel

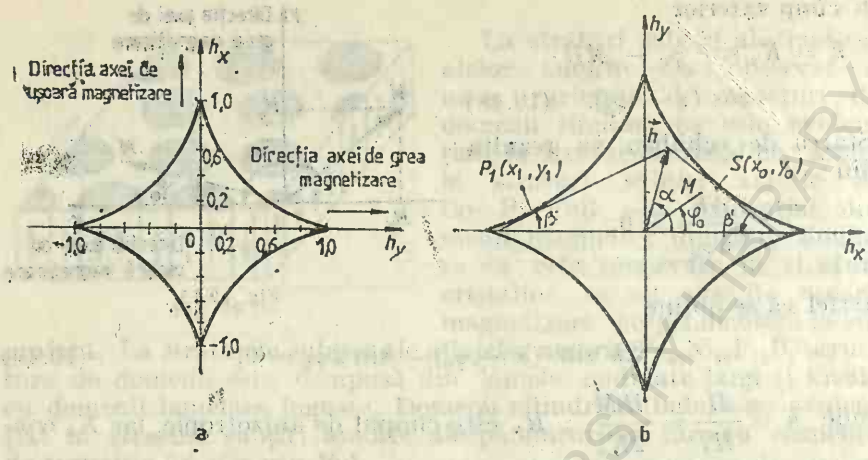


Fig. 19.12

puțin cu cîmpul coercitiv în direcția respectivă. Rotațiile coerente, avînd un caracter de omogenitate, pot să apară într-un monodomeniu sau într-o probă multidomenică în care nu există, așa cum s-a mai spus, nici o energie de cuplaj între ele; acest tip de rotație prezintă și un grad mai mare de reversibilitate. În cazul rotațiilor necoerente, care prezintă un decalaj, în strat vor apare regiuni cu magnetizări orientate diferit.

Plecînd de la astroidă se pot determina direcțiile de magnetizare în proba respectivă în cadrul unei condiții de echilibru momentan. Din vîrful vectorului $\vec{h}$, cîmpul de remagnetizare normalizat (fig. 19. 12, b), se duc tangente la cele două ramuri de curbură din cadranele I și II ale planului (h_x, h_y). Pentru tangenta care trece prin punctele $S\ (x_0, y_0)$ și $P_1\ (x_1, y_1)$ avem

$$\frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} = -\operatorname{tg} \beta. \tag{19.52}$$

Considerînd $\beta \approx \varphi_0$ și făcînd înlocuirile

$$x_0 = h \cos \alpha;\ x_1 = \cos^3 \varphi_0,$$

$$y_0 = h \sin \alpha;\ y_1 = \sin^3 \varphi_0,$$

din (19.52) rezultă

$$\sin \varphi_0 \cos \varphi_0 = h\ (\alpha + \varphi_0), \tag{19.53}$$

de unde se poate determina valorea lui α sau $\vec{h}$ cunoscîndu-se celelalte mărimi. Vectorul $\vec{h}$ fiind în interiorul astroidei, există două

tangente ale unghiurilor β și β', deci ar fi posibile două orientări ale magnetizării în stări de echilibru; din cauza neomogenităților aceste situații apar foarte rar.

În ceea ce privește rotația spinilor în timpul remagnetizării pot avea loc trei procese: o rotație simplă coerentă, o rotație însoțită de o curbare (răsucire, înșurubare) în jurul cîmpului exterior și o rotație însoțită de o ondulare (flambaj, îndoire) a direcției spinului față de cea a cîmpului exterior. Aceste trei procese sînt reprezentate schematic în figura 19.13 a, b, c. În teoria monodomenică, procesele de remagnetizare au loc prin rotații coerente, reversibile, sau necoerente, ireversibile, definite prin valorile limită ale cîmpurilor de remagnetizare date de astroidă. Aceste fenomene de remagnetizare pot avea loc acționînd cu cîmpul exterior în lungul axei de ușoară sau grea magnetizare. În cîmpurile de remagnetizare cu frecvență mică au loc remagnetizările cvasistatice, în timp ce la frecvențe mari și în impulsuri apare o remagnetizare dinamică [33].

Fig. 19.13

BIBLIOGRAFIE

1. Chopra, K.L., *Thin Film Phenomena*, McGraw Hill, New York, 1969.
2. Kireev, P. S., *Semiconductor Physics*, Mir Publishers, Moscow, 1974.
3. Schrieffer, J. R., „Phys. Rev.", **97**, 641 (1955).
4. Spinulescu, I., *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, Ed. Științifică, București, 1975.
5. Rusu, G. I., *Semiconductori organici*, Ed. Tehnică, București, 1982.
6. Gubanov, A. I., *Kvantovaia elektronnaia teoria amorfnih provodnikov*, Moskva, 1963.
7. Mott, N. F., Davis, E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
8. Eggarter, T. P., Cohen, M. H., „Phys. Rev. Lett.", **25**, 807 (1970).

9. Jonscher, A. K., Hill, R. M., *Physics of Thin Films*, ed. by G. Hass, Francombe, M. H., Hoffman, R. W., Academic Press, N. Y., San Francisco, London, vol. 8, 1975.
10. Mott, N. F., „Festkoerperprobleme", 9, 22 (1969).
11. Vescan, L., „St. Cerc. Fiz.", Tom. 27(2) 117 (1975).
12. Le Comber P. G., Madan, A., Spear W. E., „J. Non-Cryst. Solids", 11, 219 (1972).
13. Cote, J. P., Meissel, V. L., *Glassy Metals I*, Editori Güntherodt, M. T, Beck, H., Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1981.
14. Bursue, I. D., Suciu, M. P., *Pături subțiri feromagnetice*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1969.
15. Burzo, E., *Fizica fenomenelor magnetice*, vol. III, *Magnetism tehnic*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1983.
16. Brnsch A., Schneider J., „J. Appl. Phys.", 48, 2641 (1977); „IEEE Trans. Magn. MAG—13, 1606 (1977).
17. Herd S. R.,,,Phys. Stat. Sol. (a)", 44, 363 (1977).
18. Tsunashima, S., Shinoda, T., Miyatake, H., Uchiyama, S.,, J. Appl. Phys.", 51,5901 (1980).
19. Kittel, C., „Phys. Rev.", 70, 965 (1946).
20. Malek, Z., Kambersky V., „Czech. J. Phys.", 8, 416 (1958).
21. Kaczer, J., Zeleny, M., Suda, P.,,, Czech J. Phys.", 34, 1064 (1963).
22. Sulițanu, N., „Rev. Roum. Phys.", 29 (8), 757 (1984).
23. Eschenfelder, A. H., *Magnetic Bubble Technology*, Spring—Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981 (sau traducere în limba rusă, Moskva, Mir, 1983).
24. Stoner, E. C., Wohlfarth, E. P., „Proc. Roy. Soc. London", A. 240, 74 (1948).

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 20

APLICAȚII ALE STRATURILOR SUBȚIRI

20.1. Introducere

Studiul proprietăților straturilor subțiri dielectrice, semiconductoare, magnetice etc. prezintă interes din punct de vedere teoretic, cît și din perspectiva aplicării lor în diferite domenii de importanță științifică și economică.

Straturile subțiri dielectrice și semiconductoare se folosesc pe larg în microelectronică pentru confecționarea de elemente pasive de circuit, cum sînt rezistoarele, condensatoarele, circuitele RC sau la confecționarea elementelor active, diode și tranzistori, tiristoare etc., precum și a ghidurilor de undă optice (fibre optice).

Straturile subțiri metalice se folosesc la confecționarea liniilor de conexiune între elementele discrete din circuitele integrate, la prepararea rezistoarelor și condensatorilor peliculari, filtrelor optice, straturilor antireflectante etc.

Straturile subțiri feromagnetice și supraconductoare se folosesc cu succes la realizarea de elemente de comutare cu scop de memorizare sau de efectuarea unor operații logice de legătură.

În tehnica nucleară sau în cea a conversiei energiei solare se folosesc detectori și fotodetectori cu straturi subțiri: bolometre, traductori Hall, fotorezistori, fotoelemente etc.

20.2. Elemente peliculare pasive din circuitele integrate

20.2.1. Rezistoare

Rezistoarele peliculare sînt straturi subțiri rezistive, de grosimi cuprinse între $10^{-3} - 10^{2}$ μm, depuse pe un suport izolator. Forma geometrică a stratului ce constituie rezistorul poate fi dreptunghiulară sau în zig-zag (fig. 20.1, a și b).

Proprietățile rezistoarelor peliculare depind atît de condițiile de depunere, cît și de natura materialelor alese pentru strat și suport, de factorii geometrici. Materialul substratului trebuie să asigure o bună aderență, iar materialul stratului să asigure obținerea unor

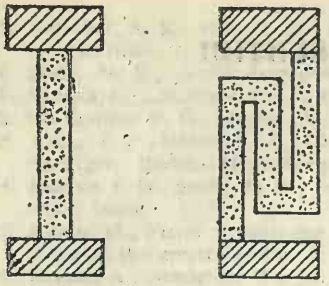


Fig. 20.1

rezistențe de valori constante în timp și cu o stabilitate termică bună, adică coeficientul termic al rezistenței α_R trebuie să fie mic

$$\alpha_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho_s} \frac{d\rho_s}{dT}, \quad (20.1)$$

unde ρ_s este rezistența specifică de suprafață. Rezistența specifică de suprafață a stratului constituie un alt parametru important al rezistoarelor peliculare și se definește ca fiind rezistența unei suprafețe pătrate de strat, cu contacte electrice la două laturi opuse ale pătratului. Atunci rezistența R a unui strat dreptunghiular de lungime a și lățime b va fi

$$R = \rho_s \frac{a}{b}, \quad (20.2)$$

Dacă d este grosimea stratului relația (20.2) se mai scrie

$$R = \rho_v \frac{a}{db}, \quad (20.3)$$

unde rezistența specifică de suprafață s-a înlocuit cu rezistența specifică de volum: $\rho_s = \frac{\rho_v}{d}$.

Pentru $a = b$ rezultă

$$R_p = \frac{\rho_v}{d}, \quad (20.4)$$

numită și rezistență de pătrat.

Puterea disipată specifică admisibilă a unui rezistor pelicular reprezintă puterea maximă la care nu apar modificări ale valorii rezistenței:

$$P = \frac{W}{ab}, \quad (20.5)$$

unde W este puterea maximă disipată pe rezistor.

Avînd în vedere relațiile de mai sus se pot calcula dimensiunile geometrice ale unui rezistor pelicular pentru un R dat

$$b = \frac{aR_p}{R},$$

$$a = \sqrt{\frac{bR}{PR_p}}. \tag{20.6}$$

Materialele cele mai utilizate la confecționarea rezistoarelor peliculare sînt:

— metalele: Ni, Ta, Cr, Ti, W, Mo, Al;
— unele aliaje și oxizi ale metalelor:
Ni—Cr, Cr—Ti, Ta_2O_5, TiO_2, Al_2O_3, SnO_2;
— materialele semiconductoare în combinație cu diferite metale:
Si—Cr, $MoSi_2$, $CrSi_2$;
— cermeturile, amestecuri dintre un metal și un dielectric:
Cr—SiO, Au—SiO.

20.2.2. Condensatoare peliculare și structuri RC

Principalii parametri care trebuie să se aibă în vedere la construcția condensatoarelor peliculare sînt: constanta dielectrică, pierderile dielectrice, coeficientul termic al capacității, intensitatea cîmpului electric la care are loc străpungerea dielectricului, neliniaritatea capacității. Cu cît constanta dielectrică va fi mai mare, iar pierderile cît mai mici, pentru o frecvență de lucru dată, spațiul ocupat de condensator va fi mai mic. Grosimea necesară stratului subțire dielectric se alege funcție de tensiunea de lucru a condensatorului și de intensitatea cîmpului electric de străpungere.

Condensatoarele peliculare au o configurație planară, fiind constituite din două straturi subțiri metalice—armături, între care se plasează stratul subțire dielectric (fig. 20.2). Ca armături metalice se folosesc în cele mai multe cazuri straturi subțiri de Al.

Dacă S este suprafața activă a condensatorului și d grosimea dielectricului atunci

$$C = \frac{\varepsilon S}{d}. \tag{20.7}$$

Capacitatea specifică a condensatorului pelicular se definește ca

$$C_s = \frac{C}{S} = \frac{\varepsilon}{d}. \tag{20.8}$$

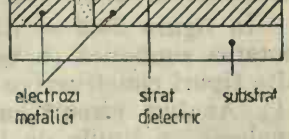


Fig. 20.2

Dacă E_s este intensitatea cîmpului electric de străpungere și U_s tensiunea de străpungere, atunci grosimea stratului dielectric se obține din

$$d = \frac{U_s}{E_s}, \tag{20.9}$$

iar suprafața activă din (21.8) ca

$$S = \frac{C}{C_s}. \tag{20.10}$$

În practică U_s este totdeauna de două sau trei ori mai mare ca tensiunea de lucru.

Materialele dielectrice frecvent folosite în construcția condensatoarelor peliculare pot fi : SiO, ZnS, CaF_2, Si_3N_4, NaF, MgF_2, LiF, TiO_2, Sb_2S_3, Al_2O_3, titanatul de Bi, titanatul de Ba ($BaTiO_3$), titanatul de Ba și Sr ($BaSrTiO_3$).

Valorile tipice ale tangentei unghiului de pierderi pentru materialele dielectrice utilizate la confecționarea condensatoarelor peliculare sînt cuprinse în domeniul 0,01 — 0,08, iar capacitățile au valori de pînă la aproximativ 0,25 μF.

În tabelul 20.1 se dau valorile constantei dielectrice și a tangentei unghiului de pierderi pentru cîteva materiale dielectrice sub formă de straturi subțiri.

Tabelul 20.1

Materialul	ε	tg δ(la 100 Hz)
MgF_2	4,9	0,007
CaF_2	3,2	0,0015
LiF	5,2	0,031
NaF	4,0	0,016
SiO_2	4—6	0,01—0,02
TiO_2	40—60	0,02—0,05
Ta_2O_5	25	0,005—0,009

Structurile RC sînt combinații de straturi metalice și dielectrice, comportîndu-se ca circuite (rețele) cu parametri distribuiți spre deosebire de circuitele RC cu piese electronice discrete.

În figura 20.3 se dă schema constructivă a unei rețele RC (a) notarea simbolică (b) și schema electrică echivalentă (c). Există și alte tipuri constructive de structuri RC, sub o formă mai complexă [1]. Analiza circuitelor RC cu parametri distribuiți se face prin analogie cu liniile de transmisie [1].

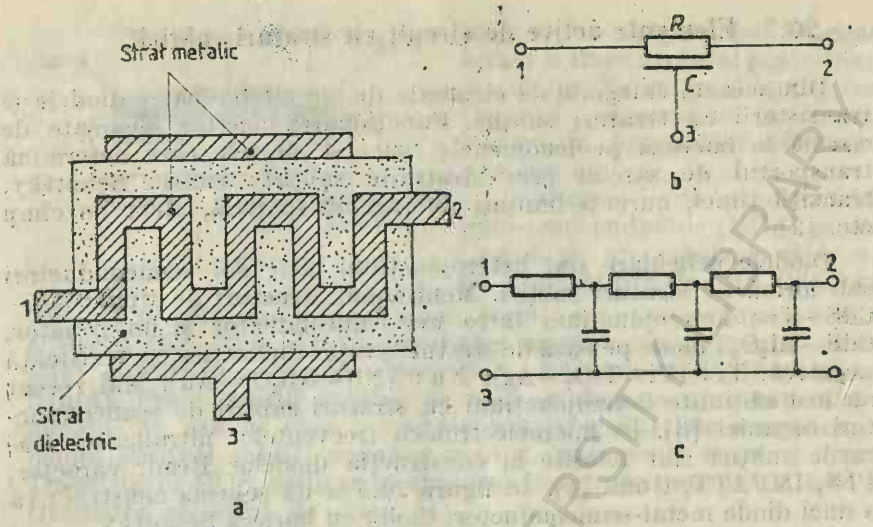


Fig. 20.3

20.2.3. Elemente inductive peliculare

Microinductanțele cu straturi subțiri din circuitele integrate peliculare se realizează în principal sub formă de spirală plană prin depunerea unui strat metalic (fig. 20.4). Valoarea inductanței unei astfel de structuri va depinde de pasul spiralei și de diametrul interior și exterior al spiralei. Dezavantajul unor astfel de microinductanțe îl constituie valoarea mică a inductanței : 10—100 μH. Utilizarea straturilor din materiale magnetice duce la creșterea valorii inductanței pînă la cîțiva mH.

Rolul de elemente inductive îl pot îndeplini însă și structurile peliculare pe bază de joncțiuni p—n cum ar fi dioda inductivă, tranzitorul inductiv precum și dispozitivele semiconductoare peliculare cu rezistență diferențială negativă (tiristorul) [1].

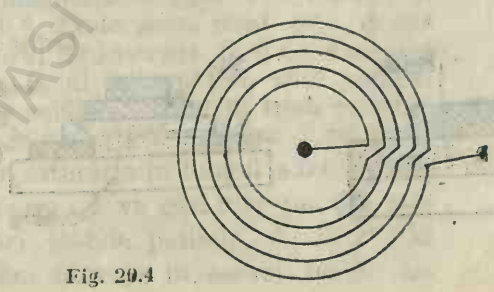


Fig. 20.4

20.3. Elemente active de circuit cu straturi subțiri

Din această categorie de elemente de circuit fac parte diodele și tranzistorii cu straturi subțiri. Funcționarea acestor elemente de circuit se bazează pe fenomenele fizice și efectele care determină transportul de sarcini prin straturile subțiri: emisie Schottky, tranziții tunel, curenți limitați de sarcină spațială, efect de cîmp etc. [2].

Diodele peliculare sînt heterojoncțiuni între doi semiconductori sub formă de straturi subțiri. Menționăm structuri de tipul: Au—CdS—Te; heterojoncțiuni între un semiconductor și un izolator, CdS—Al_2O_3; diode pe bază de straturi subțiri dielectrice cu rezistență negativă, Ti: (Ti—TiO_2—Ag), Nb: (Nb—Nb_2O_5—Au). Mai recent au fost obținute heterojoncțiuni cu straturi subțiri de semiconductori organici [3]. În microelectronica frecvențelor ultraînalte straturile subțiri sînt folosite la construcția diodelor Read, varactor, PIN, IMPATT, Gunn [4]. În figura 20.5 se dă schema constructivă a unei diode metal-semiconductor, diodă cu barieră Schottky.

În circuitele integrate diodele se realizează prin folosirea joncțiunii emitor-bază sau colector-bază, ale unui tranzistor cu joncțiuni; prin urmare, în acest caz confecționarea diodelor cu straturi subțiri se reduce la confecționarea tranzistorilor.

Tranzistorii cu straturi subțiri pot fi tranzistori cu dielectric, tranzistori cu electroni fierbinți de tipul SMS, tranzistori cu efect de cîmp, tranzistori MOS etc. În circuitele integrate se folosesc de obicei tranzistori cu efect de cîmp, iar în circuitele analoage și digitale se folosesc cu succes tranzistorii MOS.

Spre deosebire de tranzistorii cu efect de cîmp realizați pe bază de microcristal de tip Schockley, tranzistorii peliculari sînt tranzistori cu poartă izolatoare. Ca poartă izolatoare (electrodul de comandă) se utilizează un strat subțire dielectric: SiO, SiO_2, CaF, MgF_2, TiO_2 etc. Ca semiconductor se folosește mult sulfura de Cd ca și: CdSe, InSb, ZnTe, PbTe. Contactele pentru sursă, poartă și drenă se fac din Au, Cu sau Al. Grosimile straturilor sînt cuprinse

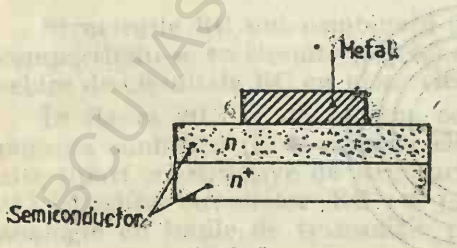


Fig. 20.5

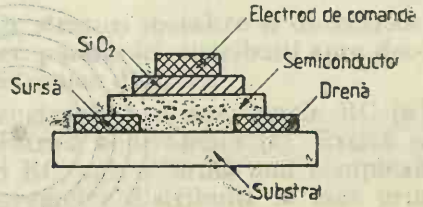


Fig. 20.6

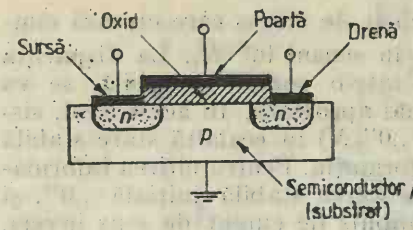


Fig. 20.7

între 0,1 — 0,2 μm, iar lungimea totală a tranzistorului poate atinge 5—10 μm. Există mai multe configurații constructive a tranzistorului, în figura 20.6 fiind dată una din ele.

Tranzistorii de tipul metal-oxid-semiconductor (MOS) se realizează pe un substrat care este un strat subțire de CdS, CdSe sau siliciu p în care s-au difuzat două regiuni n puternic dopate: sursa și drena (fig. 20.7). Porțiunea dintre acestea este acoperită cu un strat subțire de oxid, de obicei SiO_2, SiO sau Al_2O_3 (haşurat pe figură). Peste stratul subțire de oxid se depune un strat subțire metalic Au sau Al care constituie poarta (grila); de asemenea, se depun straturi subțiri metalice pentru contacte la sursă și drenă. Tranzistorul MOS, utilizat în circuitele integrate monolitice, este un tranzistor cu efect de cîmp [4].

20.4. Dispozitive cu straturi subțiri

20.4.1. Dispozitive de comutare și memorizare cu straturi subțiri feromagnetice

Un element de memorie cu straturi subțiri feromagnetice sau cu alte substanțe magnetice se bazează pe proprietatea acestora de a prezenta două stări stabile (stări de magnetizare la saturație), în lungul unei direcții, într-un sens și în sens invers. Acest sistem dual de stări stabile poate fi reprezentat prin cifra „0" și „1" (binary digit, „bit"). Comutarea magnetizării dintr-un sens în altul se face prin inversarea sensului cîmpului magnetic. Să considerăm un strat subțire feromagnetic circular (pastilă) cu axa de ușoară magnetizare cum este indicat în figura 20.8. Peste acest strat este depus conductorul de înscriere C_i și conductorul de citire C_c al informației, unul perpendicular pe celălalt. Inițial, în lipsa oricărui cîmp magnetic exterior, stratul fiind magnetizat la saturație în lungul axei ușoare, magnetizarea se va găsi într-una din cele două stări stabile posibile, N și P. Să considerăm că este în sensul lui N. La

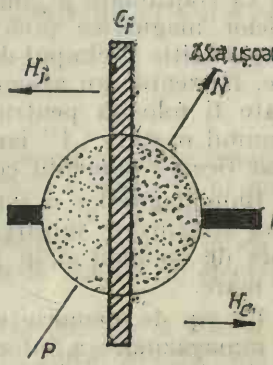


Fig. 20.8

trecerea unui impuls de curent suficient de intens care creează cîmpul $\bar{H}_i$, magnetizarea se va orienta în sensul lui $\bar{H}_i$. La dispariția impulsului, magnetizarea rămînînd într-o poziție nestabilă, se va orienta spre P, poziția stabilă cea mai apropiată. În acest mod, sistemul a trecut dintr-o stare stabilă „0"(N) în cealaltă stare stabilă „1"(P), înscriindu-se prin aceasta informația. Pentru citirea informației, sistemul trebuie să revină la starea stabilă inițială „0", și aceasta se poate realiza printr-un impuls de curent de sens invers. Atît la înscrierea, cît și la citirea informației, prin rotirea vectorului de magnetizare în conductorul C_c va lua naștere o t.e.m. de inducție. Impulsurile de tensiune create sînt transmise unui sistem electronic de prelucrare. Conform celor descrise, un astfel de strat constituie un element de memorie, de aceea în practică, pentru mărirea capacității de memorizare elementele sînt organizate matricial, avînd un conductor de citire comun [5].

Ca elemente de memorie și în circuite de comutare se folosesc de obicei straturi din permalloy (80 % Ni—20 % Fe), iar drept conductori C_i și C_c straturi din Au sau Al. Similar sînt realizate și memorii cu straturi subțiri cilindrice (depuse pe fire îndeosebi din BeCu). Se pot realiza memorii magnetice în două straturi feromagnetice suprapuse (cuplate): Co—Fe și Ni—Fe.

Obținerea straturilor subțiri magnetice cu anizotropie magnetică uniaxială perpendiculară la planul stratului a dus la apariția și dezvoltarea dispozitivelor de memorie cu bule magnetice. Straturile cu anizotropie perpendiculară prezintă domenii magnetice bandă, magnetizate antiparalel. Dacă se aplică un cîmp magnetic perpendicular la planul stratului, domeniile magnetizate în sensul cîmpului își măresc volumul, iar domeniile polarizate invers își micșorează volumul, pe măsură ce intensitatea cîmpului crește. La o anumită valoare a intensității cîmpului aplicat, numit cîmp critic, domeniile se contractă brusc devenind cilindrice — „bule magnetice". Creșterea în continuare a cîmpului de polarizare va duce la micșorarea bulelor magnetice pînă la dispariția lor (cîmp de colaps). Între cîmpul critic și cîmpul de colaps stratul subțire conține bule magnetice. Prezența sau absența unei bule într-un punct dat al stratului poate fi folosită pentru înmagazinarea informațiilor, prezența însemnînd o stare „1" iar absența starea „0", deci într-un astfel de strat fiecare domeniu constituie un element de memorie.

Bule magnetice se întîlnesc și în cristalele de ortoferit, dar avantajul straturilor subțiri este că ele prezintă o densitate mult mai mare de domenii și, în plus, mobilitatea bulelor este în mod natural mare.

Un cip de memorie cu bule magnetice este alcătuit din suportul de înmagazinare a informației (stratul subțire cu bule magnetice) și circuitele de control (propagare, generare, transfer, replicare,

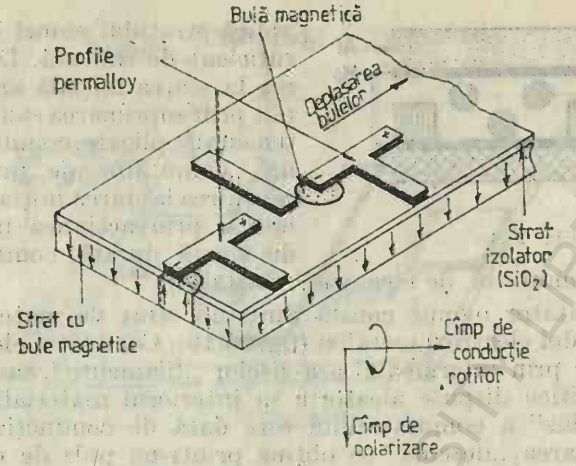


Fig. 20.9

detecție și anihilare) a bulelor magnetice [6]. Deplasarea bulelor se realizează cu ajutorul unor profile de permalloy care se depun peste stratul cu bule, protejat printr-un strat izolator (fig. 20.9).

Cele mai convenabile materiale utilizate la obținerea straturilor subțiri cu bule magnetice sînt granații magnetici (îndeosebi cei de Ytrium), ortoferitele și aliajele amorfe din pămînt rar-metal de tranziție [7].

Unele straturi subțiri amorfe ale pămînturilor rare cu fierul (Gd—Fe) cu axa de ușoară magnetizare perpendiculară la planul stratului, pot fi folosite ca medii de înregistrare magneto-optice, deoarece au coercitivitate scăzută și contrast Kerr mare.

Straturile subțiri amorfe de Tb—Fe, Dy—Fe pot fi folosite ca medii de înregistrare termomagnetică, folosind un fascicul laser de putere mică și un cîmp magnetic extern de intensitate mică, deoarece acestea au un cîmp de demagnetizare mic, temperatură Curie scăzută și coercitivitate mare [8].

20.4.2. Dispozitive ovonice

Dispozitivele de comutare și celulele de memorie care funcționează pe baza efectului Ovshinsky sînt numite și dispozitive ovonice [9]. Componenta de bază a unui dispozitiv ovonic îl constituie un strat subțire din materiale ale unor sticle (amorfe), caracteristica de comutare fiind rezultatul procesului deosebit de conducție electrică în aceste materiale.

Efectul de comutare constă în tranziția bruscă de la starea de rezistență foarte mare la starea de rezistență mică, atunci cînd se

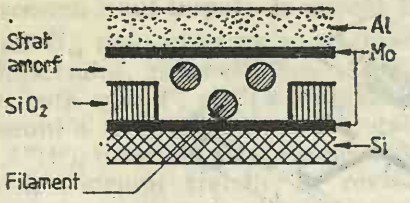


Fig. 20.10

aplică stratului amorf o tensiune suficient de ridicată. Dacă revenirea la starea inițială are loc spontan prin suprimarea sau micșorarea tensiunii aplicate, comutatorul este un „comutator de prag". Dacă revenirea la starea inițială se obține numai prin acțiunea unui curent de scurtă durată, comutatorul se numește „comutator de memorie" (bistabil).

Un comutator ovonic constă dintr-un strat de material amorf, plasat între doi electrozi metalici (fig. 20.10). Conducția electrică prin strat are loc prin intermediul așa-zișilor „filamente", care sînt cristalite dendritice dispuse aleatoriu în interiorul materialului amorf. Starea „închis" a comutatorului este dată de conducția prin filament, iar starea „deschis" se obține printr-un puls de curent care topește (vitrifiază) „filamentele". Devitrificerea ulterioară (10^{-4}s) nu aduce stratul exact în starea inițială, ceea ce ar constitui un inconvenient al acestor dispozitive.

Ca materiale amorfe pentru obținerea straturilor subțiri din dispozitivele ovonice se folosesc: sticle din sistemul As—Te—I, TlAs (Se, Te)$_2$, Te—As—Ge, Te—As—Ge—Si, oxidul de siliciu amorf etc.

20.4.3. Criotronul pelicular. Comutatoare Josephson

Straturile subțiri ale unor elemente sau aliaje în stare supraconductoare sînt folosite la construcția comutatoarelor supraconductoare.

Comutatorul supraconductor funcționînd pe baza fenomenului de distrugere a stării supraconductoare de către un cîmp magnetic critic se mai numește și criotron. În figura 20.11 se dă schema constructivă a unui criotron pelicular. Criotronul constă dintr-un strat subțire de staniu (indiu)-electrodul poartă și un strat subțire de plumb — electrodul de control; cei doi electrozi sînt separați printr-un strat izolator de SiO_2. Inițial, cei doi electrozi se găsesc în starea supraconductoare (sub temperatura critică). Dacă se aplică un plus de curent prin electrodul de comandă (Pb), cîmpul magnetic generat distruge starea supraconductoare a stratului de Sn căci H_c(Pb) > $>H_c$(Sn) [fig. 12.3]; ca urmare rezistența stratului de Sn crește brusc oprind trecerea curentului. La întreruperea curentului de comandă, stratul de Sn revine în starea supraconductoare, permițînd trecerea unor curenți intenși; prin urmare criotronul produce și o amplificare a curentului. Dispozitivele de tip criotron se folosesc ca elemente în circuitele logice, basculante, în celulele de memorie [10].

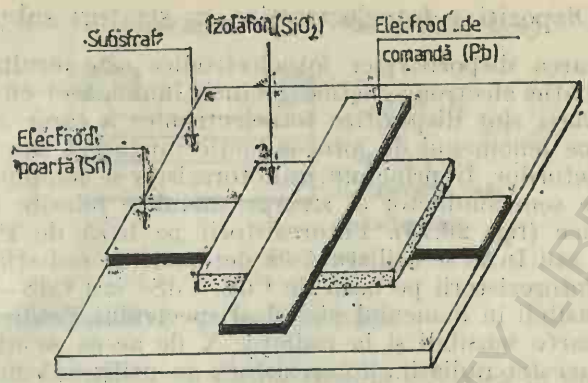


Fig. 20.11

Efectul de comutare în contactele (comutatoarele) Josephson au la bază efectul Josephson, fenomenul de tunelare supraconductor-dielectric-supraconductor (§ 12.6). În figura 20.12 se dă configurația unui comutator tip Josephson (a) și schema electrică echivalentă (b). Electrozii metalici supraconductori sînt straturi subțiri de Nb sau Pb separați de un strat dielectric, de exemplu pentaoxidul de niobiu (Nb_2O_5). Utilizarea contactelor tunel Josephson, dă posibilitatea realizării comutatoarelor cu o mare viteză de răspuns în tehnica prelucrării datelor.

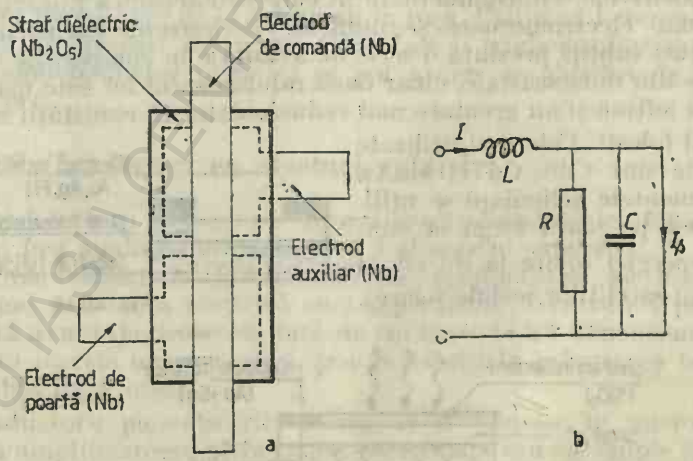


Fig. 20.12

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

20.4 4. Dispozitive fotoelectronice cu straturi subțiri

Funcționarea dispozitivelor fotoelectronice este rezultatul interacțiunii radiației electromagnetice (inclusiv luminoase) cu substanța.

Fotorezistorii sînt dispozitize fotoelectronice a căror funcționare se bazează pe fenomenul de fotoconducție intrinsecă sau extrinsecă a semiconductorilor. În principiu, un fotorezistor se compune dintr-un strat subțire semiconductor și straturi metalice folosite drept contacte electrice (fig. 20.13). Fotorezistorii pe bază de PbS, PbSe, PbTe InSb sau InAs se utilizează ca detectori de radiații infraroșii, în timp ce fotorezistorii pe bază de CdS, CdSe sau CdS—CdSe sînt detectori sensibili în domeniul vizibil al spectrului. Fotorezistorii din CdS sînt foarte sensibili și la radiația X de aceea se utilizează la dozimetria acestei radiații. Fotorezistorii se utilizează în aparatele de analiză automată, ca de exemplu, fotocolorimetre, pirometre electrice etc.

Fotodioda este o joncțiune p-n, polarizată invers, și al cărei curent în circuitul extern este controlat de fluxul luminos care cade pe una din fețele joncțiunii. Din categoria fotodiodelor cu straturi subțiri reținem: fotodiodele cu multiplicare în avalanșă, fotodiodele PIN, fotodiodele cu barieră Schottky. În figura 20.14 se dă schema constructivă a unei fotodiode PIN. Fotodiodele se folosesc în instalațiile de măsură și ca traductori în care mărimea semnalului electric de ieșire este legată liniar de iluminarea suprafeței fotosensibile. Fotodiodele cu barieră Schottky se pot utiliza ca fotodetectori pentru domeniul ultraviolet al spectrului. De asemenea, fotodiodele se folosesc ca relee de circuit.

Dispozitivele semiconductoare în care sub acțiunea luminii apare o tensiune electromotoare se numesc *fotoelemente*. Fotoelementele cu straturi subțiri prezintă o serie de avantaje în comparație cu cele realizate din monocristale, chiar dacă randamentul lor este mai mic: sînt mai ieftine și au greutate mai redusă, datorită cantității mici de material folosit. Cele mai utilizate materiale sînt CdS, CdTe, GaAs. Fotoelementele peliculare se utilizează deja pe scară largă la conversia energiei solare la sol cît și la bordul sateliților (celule solare).

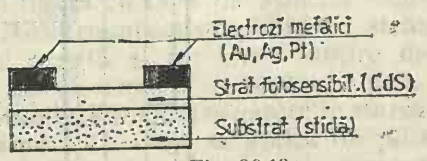


Fig. 20.13

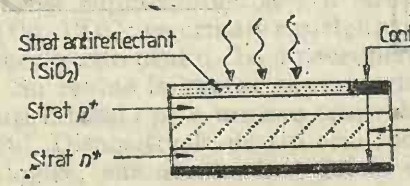


Fig. 20.14

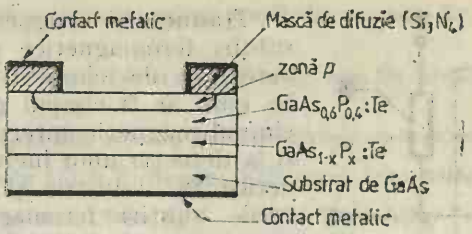


Fig. 20.15

20.4.5. Dispozitive optoelectronice

Dispozitivele care transformă energia electrică în radiație luminoasă sînt numite dispozitive optoelectronice.

Diodele electroluminescente funcționează pe baza fenomenului de recombinare radiantă în joncțiuni și heterojoncțiuni. Diodele electroluminescente peliculare pe bază de GaP, $GaAs_{1-x}P_x$, $Al_xGa_{1-x}As$, $In_{1-x}Ga_xP$ dau emisie în vizibil, cele pe bază de GaAs sau $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ dau emisie în infraroșu. În figura 20.15 se dă schema unei diode electroluminescente pe bază de $GaAs_{1-x}P_x$: zona p se obține în stratul de $GaAs_{0,6}P_{0,4}$: Te prin impurificare cu Zn.

Diodele laser (laserul cu semiconductori) funcționează pe baza fenomenelor de recombinare a electronilor cu golurile în regiunea de joncțiune p—n. Diodele laser peliculare includ în structura lor una sau mai multe heterojoncțiuni de GaAs—Ga(AsP), GaAs—(AlGa)As, GaAs—(InGa)P, (InGa) (AsP)—GaAs, emițînd într-un domeniu foarte larg de la infraroșu la roșu. Utilizînd heterojoncțiuni pe bază de straturi subțiri de CdS, InS și triglicinsulfat monocristalin (semiconductor organic) se pot atinge amplificări de pînă la $6 \cdot 10^4$ ori.

20.5. Traductori cu straturi subțiri

Fotodetectorii peliculari, fotorezistorii, fotodiodele, fotoelementele, au fost analizați în paragraful 3 al acestui capitol.

Termorezistențele (termistorii) au proprietatea de a-și varia accentuat rezistența electrică cu temperatura. Termistorii peliculari prezintă avantaje deosebite față de cei masivi : au dimensiuni foarte mici, au inerție termică mică, pot fi folosiți la măsurarea temperaturii obiectelor mici.

Traductorii piezoelectrici peliculari se folosesc în microelectronică ca amplificatoare ultrasonice, oscilatoare sau ca simple elemente de transformare a energiei mecanice în energie electrică. Se folosesc straturi subțiri de CdS, ZnS, ZnO, $LiNbO_3$.

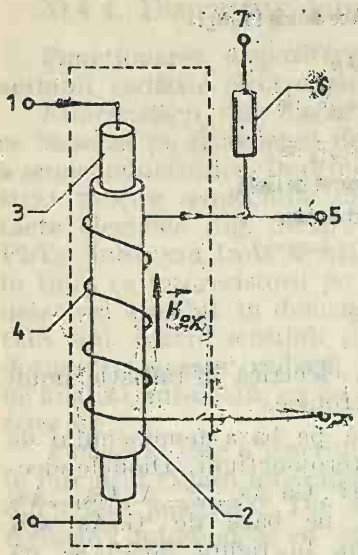


Fig. 20.16

Traductorii magnetici cu straturi subțiri feromagnetice pot fi folosiți ca detectori de cîmpuri magnetice slabe cum ar fi cîmpul geomagnetic sau cîmpul magnetic interplanetar, precum și la detecția unor incluziuni slab magnetice în industrie și geologie. Straturile subțiri feromagnetice prezintă multe proprietăți unice care permit construirea unor sisteme de măsurarea cîmpului magnetic imposibil de realizat cu materiale magnetice masive : absența pereților de domenii (posibilitatea obținerii lor sub formă monodomenică), anizotropie uniaxială bine definită, o viteză de comutare foarte ridicată (de ordinul 10^{-9}s), pierderi foarte reduse prin curenți turbionari, o rezistivitate mare a stratului [11]. În figura 20.16 se dă construcția unui detector cu strat subțire feromagnetic cilindric : 1 desemnează bornele circuitului de excitare al stratului feromagnetic 2 ; 3 — suportul stratului care este un fir de Cu, Cu-Be sau bronz fosforos ; 4 — bobina de detecție ; 5 — intrarea la circuitul de detecție ; impedanța 6 face parte din circuitul de anulare a curentului și are ca rol rejecția semnalelor din circuitul de detecție ; 7 — permite circularea unui curent destinat să măsoare, prin anulare, cîmpurile alternative de excitație $\vec{H}_{ex}$ care trebuie aplicate detectorului. Pentru obținerea unei sensibilități ridicate se pot folosi straturi mai groase sau straturi cuplate, formate prin alternarea unor straturi feromagnetice cu straturi nemagnetice sau antiferomagnetice, sau a straturilor cu axă de anizotropie diferită.

Ca traductori magnetici se folosesc straturi subțiri de permalloy, FeNiCo cu un procentaj scăzut de Co(3—6%), straturi triple FeNi—SiO—FeNi cu ciclu de histerezis unic, straturi epitaxiale de FeNi depuse pe Ag depus pe mică, care posedă în același timp o dispersie slabă a anizotropiei și cîmpuri de anizotropie reduse.

Biblioteca de fizică
PROVENIENȚA dcu | Prețul 85,00

BIBLIOGRAFIE

1. Dima, I., Munteanu, I., *Materiale și dispoziține semiconductoare*, Ed. Did. și Ped., București, 1980.
2. Dolocan, V., *Fizica electronică a stării solide*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1984.
3. Rusu, G. I., *Semiconductori organici*, Ed. Tehnică, București, 1982.

4. Spînulescu, I., *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, Ed. Științifică, București, 1975.

5. Bursuc, I. D., Suciu, M. P., *Pături subțiri feromagnetice*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1969.

6. Eschenfelder, A. H., *Fizika i tehnika țilindriceskih magnitnih domenov*, Moskva, 1983.

7. Chang, H., *Magnetic Bubble Technology*, IEEE Press, John Wiley, New York, 1975.

8. Sunago, K., Matsuhita, S., Sakurai, Y., ,,IEEE Trans. Magn.", **MAG-12** 776(1976).

9. Ovshinsky, S. R., ,,Phys. Rev. Lett.", **21**, 1450 (1968).

10. Yasukochek., Ogasawara, T., în *Superconducting Maschines and Devices*, Plenum Press, New York, 1977.

11. Irons, H. R., Schwee, L. S., ,,IEEE Trans. Magn.", **MAG-8**, 61 (1972).

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Prefață 5

Cap. 1. **Structura cristalină** 7

1.1. Stări de structură 7
1.2. Rețeaua cristalină. Structura cristalină 8
1.3. Elemente de simetrie cristalină. Grup punctual 10
1.4. Rețele Bravais 15
1.5. Direcții și plane cristaline 21
1.6. Rețeaua reciprocă (inversă) 24
1.7. Zone Brillouin 28
1.8. Distanța dintre planele cristaline 28
Bibliografie 31

Cap. 2. **Studiul structurii cristaline** 32

2.1. Introducere 32
2.2. Difracția radiațiilor X. Legea lui Bragg 32
2.3. Ecuațiile lui Laue 36
2.4. Metode experimentale pentru studiul structurii cristaline 42
2.4.1. Metoda Laue 42
2.4.2. Metoda cristalului rotitor 43
2.4.3. Metoda pulberilor cristaline 45
2.4.4. Metoda Debye-Scherrer 45
2.4.5. Metoda Seelman-Bohlin 47
2.4.6. Difracția electronilor 49
2.4.7. Difracția neutronilor 50
2.4.8. Efectul Mössbauer 52
Bibliografie 53

Cap. 3. **Defecte de structură cristalină** 54

3.1. Introducere 54
3.2. Defecte zerodimensionale (punctuale) 54
3.3. Defecte monodimensionale (liniare) 59
3.4. Defecte bidimensionale 65
3.5. Creșterea cristalelor 65
3.5.1. Procesele de nucleație 66
3.5.2. Procesele de difuzie 69
3.5.3. Creșterea cristalelor prin intermediul dislocațiilor 69
Bibliografie 74

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Cap. 4. **Legătura cristalină** 75

4.1. Introducere 75
4.2. Forțele de legătură dintre atomi 76
4.3. Legătura Van der Waals. Cristale moleculare 77
4.4. Legătura ionică. Cristale ionice 81
4.5. Legătura covalentă (homopolară) 85
4.6. Legătura metalică. Cristale metalice 86
4.7. Legătura de hidrogen 88
Bibliografie. 89

Cap. 5. **Vibrațiile rețelei cristaline** 90

5.1. Introducere 90
5.2. Vibrațiile unei rețele unidimensionale 90
5.3. Vibrațiile unei rețele liniare cu două tipuri de atomi pe celula elementară 95
5.4. Moduri normale de vibrație 98
5.5. Cuantificarea mișcării de vibrație a rețelei. Fononi 99
5.6. Vibrațiile rețelei tridimensionale 101
5.7. Modurile optice în cristalele ionice 102
5.8. Fononi localizați 105
Bibliografie. 107

Cap. 6. **Proprietăți termice ale corpului solid** 108

6.1. Căldura specifică 108
6.1.1. Modelul particulelor libere 108
6.1.2. Modelul oscilatorului armonic în jurul unui punct fix . . . 110
6.1.3. Modelul oscilatorilor independenți (modelul lui Einstein) . . 112
6.1.4. Modelul lui Debye (modelul continuului) 117
6.2. Efecte anarmonice în cristale 122
6.2.1. Dilatarea termică 123
6.3. Procese de tipul „N" și „U" 126
Bibliografie. 126

Cap. 7. **Statistica electronilor în cristale** 127

7.1. Introducere 127
7.2. Nivele de energie în gazul Fermi 127
7.3. Densitatea de stări 132
7.4. Ecuația de transport Boltzmann. Timpul de relaxare 136
Bibliografie. 143

Cap. 8. **Spectrul energetic al electronilor în solide** 144

8.1. Introducere 144
8.2. Ecuația lui Schrödinger pentru electronii ce se deplasează în cîmpul ionilor din rețea 147
8.2.1. Aproximația adiabatică 148
8.2.2. Aproximația uniclectronică 149
8.3. Metode de determinare a energiei electronilor în cristal 152
8.3.1. Metoda Kronig-Penney 152
8.3.2. Metoda celulară Wigner-Seitz 156
8.3.3. Metoda electronilor strîns legați 159
8.3.4. Metoda electronilor slab legați (cvasiliberi) 164
8.4. Masa efectivă 167
Bibliografie. 168

Cap. 9. **Dielectricii** 169

9.1. Moment dipolar. Polarizarea 169
9.2. Dielectricii în cîmp electric static 171
9.2.1. Cîmpul local 171
9.2.2. Permitivitatea. Polarizabilitatea 176
9.3. Pierderi în dielectrici. Timp de relaxare 185
9.3.1. Aproximaţia Debye 188
9.3.2. Relaţia de dispersie Kramers-Kronig 191
9.4. Natura pierderilor dielectrice 199
Bibliografie. 202

Cap. 10. **Substanţe feroelectrice** 203

10.1. Introducere 203
10.2. Elemente de teoria termodinamică a feroelectricităţii 205
10.3. Teoria fenomenologică a lui Devonshire 210
10.4. Elemente de teoria microscopică a feroelectricităţii 210
10.5. Domenii feroelectrice 213
10.6. Substanţe feroelectrice reprezentative 216
10.7. Substanţe antiferoelectrice 217
10.7.1. Unele consideraţii asupra fenomenelor din antiferoelectrici 218
Bibliografie. 221

Cap. 11. **Substanţe semiconductoare** 222

11.1. Introducere 222
11.2. Conductivitatea electrică a semiconductorilor intrinseci 223
11.3. Conductivitatea electrică a semiconductorilor extrinseci 227
11.4. Stări localizate 234
11.5. Contactul metal-semiconductor 235
Bibliografie. 239

Cap. 12. **Supraconductibilitatea** 240

12.1. Scurt istoric 240
12.2. Mărimile caracteristice şi proprietăţile fundamentale ale supraconductorilor 242
12.2.1. Temperatura critică 242
12.2.2. Curenţi persistenţi 243
12.2.3. Cîmpul magnetic critic 243
12.2.4. Efectul Meissner-Ochsenfeld. Supraconductori de tipul I şi II 246
12.2.5. Efectul izotopic 249
12.3. Substanţe supraconductoare 251
12.4. Teoriile fenomenologice ale supraconductibilităţii. Teoriile macroscopice 251
12.4.1. Termodinamica supraconductibilităţii 251
12.4.2. Modelul celor două fluide 255
12.4.3. Electrodinamica supraconductibilităţii 256
12.5. Teoria microscopică a supraconductibilităţii 264
12.5.1. Interacţiunea electroni-fononi. 264
12.5.2. Teoria BCS 266
Bibliografie. 272

Cap. 13. **Substanţe diamagnetice** 273

13.1. Noţiuni introductive 273
13.2. Diamagnetismul orbital. Teoria clasică a lui Langevin 275

13.3. Teoria cuantică a diamagnetismului orbital 278
13.4. Diamagnetismul molecular 279
13.5. Diamagnetismul electronilor liberi. Diamagnetismul Landau . . . 280
13.6. Regula lui Pascal 283
Bibliografie 284

Cap. 14. **Paramagnetismul** 285

14.1. Introducere 285
14.2. Paramagnetismul electronilor legați de atom. Paramagnetismul Langevin 285
14.3. Cuplajul spin-orbită. Cuantificarea spațială 288
14.4. Teoria cuantică a paramagnetismului atomic 294
14.5. Paramagnetismul elementelor din grupa pământurilor rare 295
14.6. Paramagnetismul ionilor din grupele de tranziție 296
14.7. Paramagnetismul de spin al electronilor de conducție 297
14.8. Paramagnetismul substanțelor cristaline nemetalice 302
14.9. Paramagnetismul molecular 302
Bibliografie 303

Cap. 15. **Feromagnetismul** 304

15.1. Introducere 304
15.2. Natura purtătorilor de moment magnetic 304
15.3. Aproximația cîmpului molecular (a lui Weiss) 310
15.4. Magnetizarea spontană M_s. Variația cu temperatura 312
15.5. Interacțiunea de schimb. Modelul lui Heisenberg 313
15.6. Modelul Ising 317
15.7. Aproximația undelor de spin 318
15.8. Feromagnetismul de bandă 328
15.9. Anizotropia magnetică 332
15.9.1. Interpretarea teoretică a anizotropiei 336
15.10. Domenii feromagnetice 338
15.11. Pereți de domenii magnetice 342
15.12. Ciclul de histerezis 346
15.13. Deplasarea pereților de domenii 348
15.14. Magnetizarea în cîmpuri slabe. Legea lui Rayleigh 353
15.15. Cîmpul coercitiv 355
15.16. Magnetizarea în cîmpuri intense 355
Bibliografie 357

Cap. 16. **Substanțe antiferomagnetice și substanțe ferimagnetice** 358

16.1. Antiferomagnetismul 358
16.2. Metamagnetismul 365
16.3. Helimagnetismul 366
16.4. Superschimbul 368
16.5. Ferimagnetismul 368
16.5.1. Spinelii ferimagnetici 370
16.5.2. Granații ferimagnetici 372
Bibliografie 373

Cap. 17. **Rezonanța magnetică** 374

17.1. Introducere 374
17.2. Fenomene de relaxare 375
17.3. Rezonanța magnetică nucleară. Ecuațiile lui Bloch 377
17.3.1. Deplasarea chimică 383

17.3.2. Deplasarea Knight 384
17.3.3. Efecte electrice de cvadrupol 385
17.3.4. Fenomene de inducție nucleară 385
17.3.5. Fenomenul de spin-ecou 385
17.4. Rezonanța electronică de spin sau rezonanța paramagnetică electronică — RES (RPE) 386
17.5. Rezonanța feromagnetică — RFM 387
17.6. Rezonanța antiferomagnetică — RAFM 390
17.7. Rezonanța undelor de spin — RUS 391
Bibliografie. 392

c. *18*. **Proprietăți optice ale corpului solid** 393

18.1. Introducere 393
18.2. Absorbția luminii pe purtătorii liberi 394
18.3. Absorbția fundamentală 398
18.4. Absorbția extrinsecă (pe impurități) 402
18.5. Absorbția excitonică 404
18.6. Absorbția pe vibrațiile rețelei cristaline 404
18.7. Excitonii 405
18.8. Fotoconductivitatea semiconductorilor 407
18.9. Difuzia ambipolară. Efectul Dember. 410
18.10. Absorbția luminii de către purtătorii de sarcină liberi. Rezonanța ciclotronică 411
Bibliografie. 416

c. *19*. **Proprietăți electrice și proprietăți magnetice ale straturilor subțiri** . . 417

19.1. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri cristaline metalice și semiconductoare 417
19.2. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri dielectrice și necristaline (amorfe) 424
19.3. Proprietăți magnetice ale straturilor subțiri 430
Bibliografie. 437

c. *20*. **Aplicații ale straturilor subțiri** 439

20.1. Introducere 439
20.2. Elemente peliculare pasive din circuitele integrate 439
20.2.1. Rezistoare 439
20.2.2. Condensatoare peliculare și structuri RC 441
20.2.3. Elemente inductive peliculare 443
20.3. Elemente active de circuit cu straturi subțiri 444
20.4. Dispozitive cu straturi subțiri 445
20.4.1. Dispozitive de comutare și memorizare cu straturi subțiri feromagnetice 445
20.4.2. Dispozitive ovonice 447
20.4.3. Criotronul pelicular. Comutatoare Josephson 448
20.4.4. Dispozitive fotoelectronice cu straturi subțiri 450
20.4.5. Dispozitive optoelectronice 451
20.5. Traductori cu straturi subțiri 451
Bibliografie. 452

Tehnoredactor: ANGELA ILOVAN
Coli de tipar: 28,75
Bun de tipar: 25. 01. 1991

Universul — România Comanda nr. 549

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY